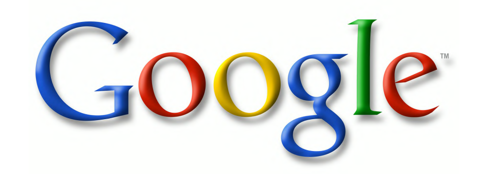
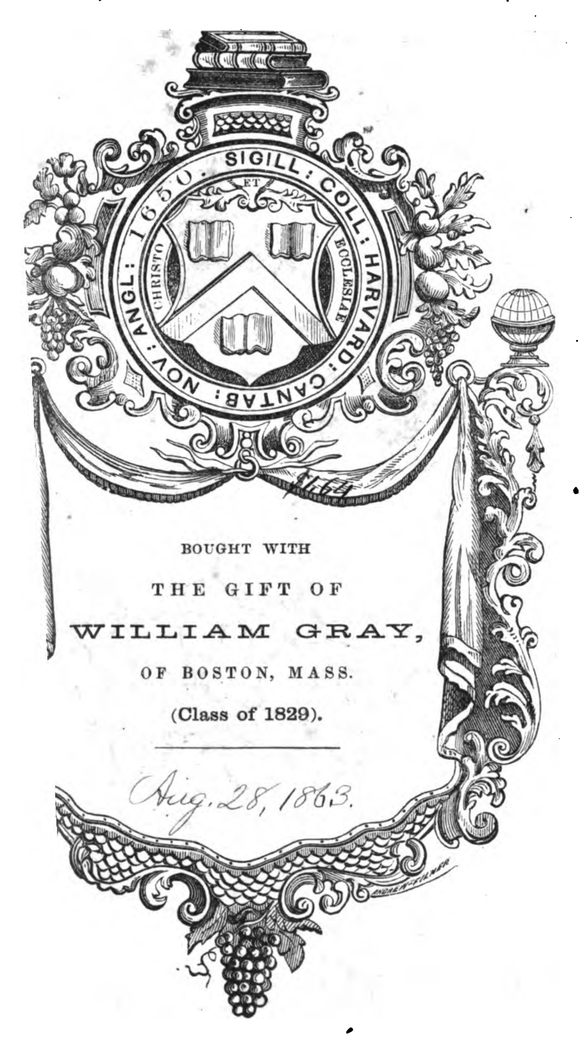
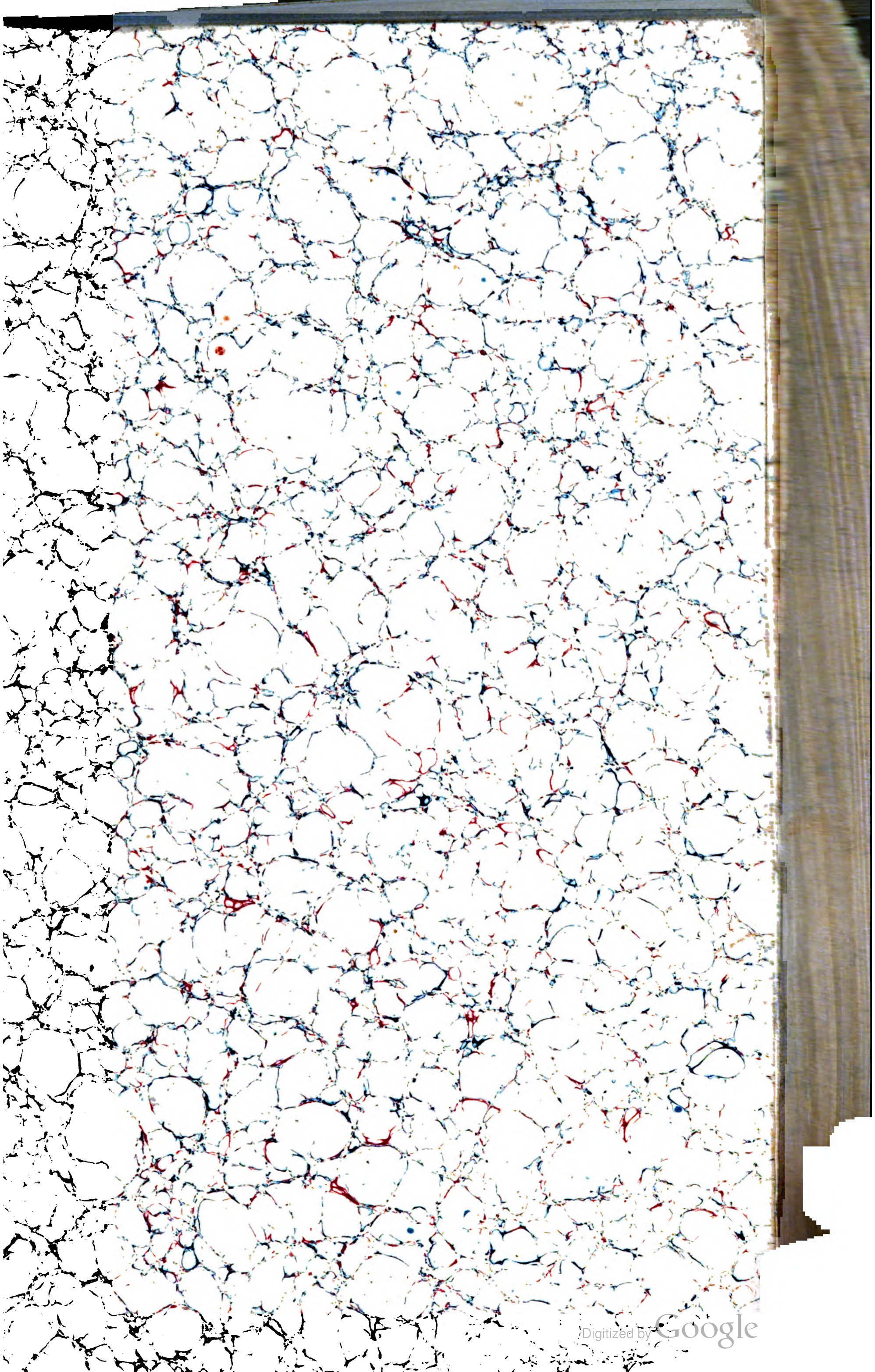
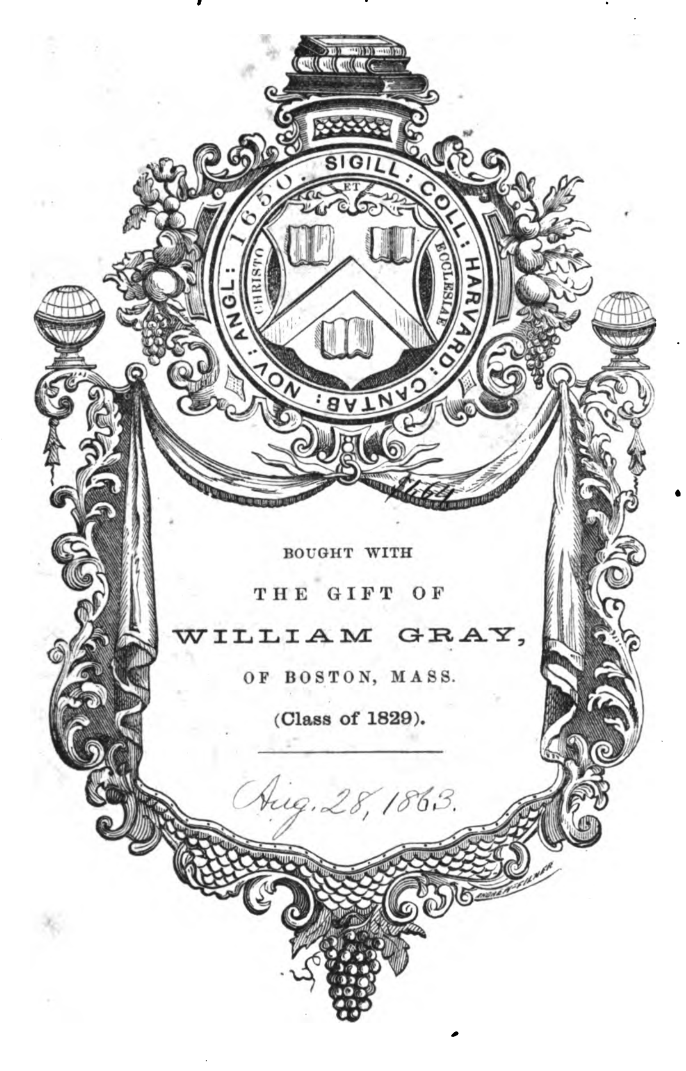
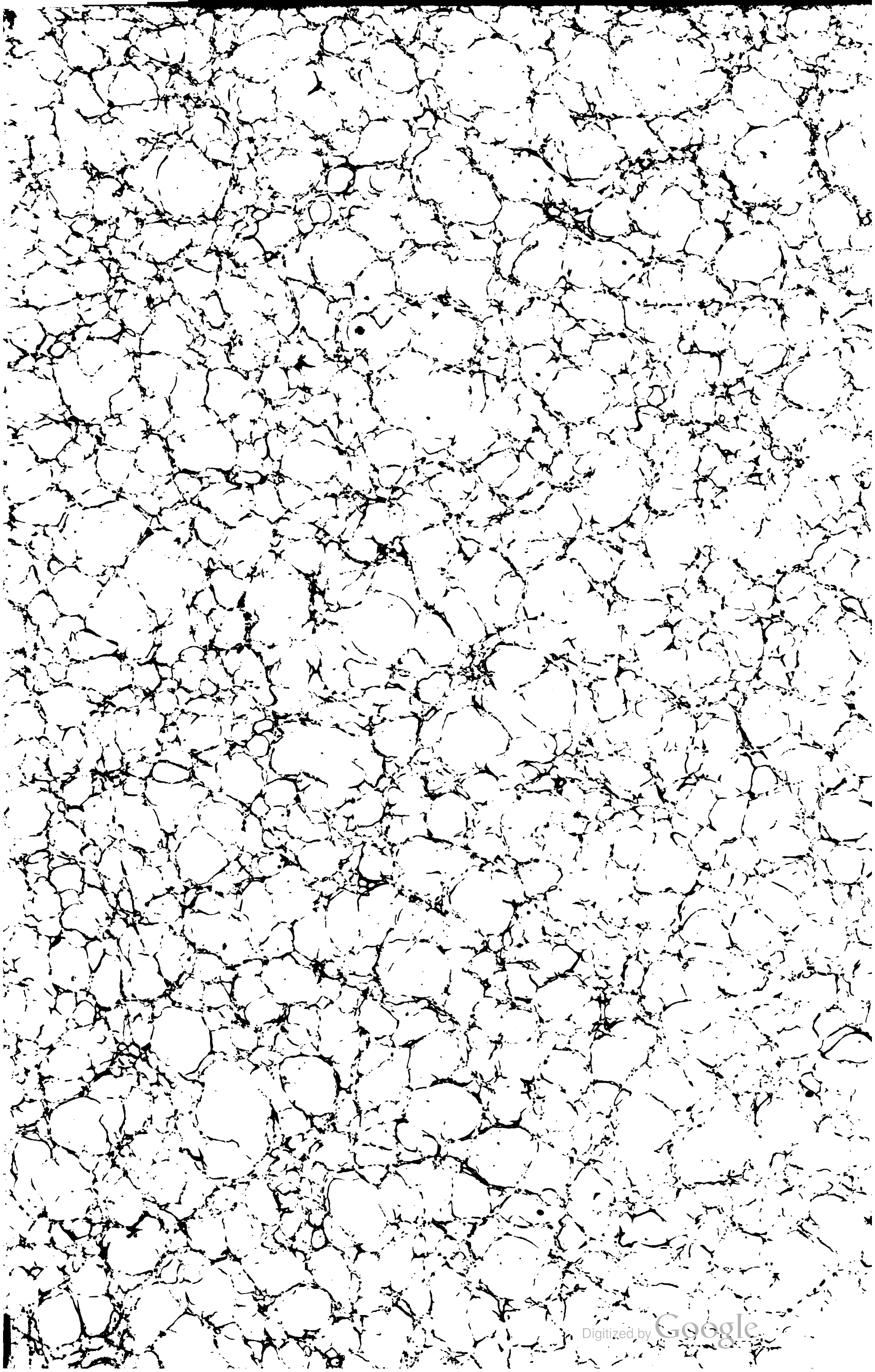





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE GIFT OF
WILLIAM GRAY,
OF BOSTON, MASS.
(Class of 1829).
Aug. 28, 1863.




SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE



DIE
CHEMISCHE ANALYSE.

EIN LEITFADEN

FÜR DIE

QUALITATIVE UND QUANTITATIVE ANALYSE.

IN METHODISCHER ANORDNUNG

BEARBEITET

VON

DR. THEODOR PETERSEN.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

DREI THEILE.

BERLIN 1863.
VERLAG VON JULIUS SPRINGER.

DIE

CHEMISCHE ANALYSE

VON

DR. THEODOR PETERSEN.

ERSTER BAND.

ERSTER UND ZWEITER THEIL:

DIE QUALITATIVE ANALYSE.

BERLIN 1863.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER.

Bereits während meiner dreijährigen Thätigkeit als erster Assistent am Laboratorium der polytechnischen Schule zu Carlsruhe öfters mit dem Plane umgehend, einen möglichst methodisch gehaltenen, analytischen Leitfaden auszuarbeiten, habe ich dieses mein Vorhaben jetzt in etwas erweitertem Maassstabe ausgeführt, und übergebe es hiermit dem chemischen Publikum.

Vorliegende Anleitung soll vorzugsweise dem Arbeitenden als Richtschnur dienen; manches Détail fällt am natürlichsten dem Lehrer zu oder ist Gegenstand ausführlicher Handbücher, aber nicht eines Compendiums.

Sie zerfällt in drei Theile:

I. Elemente der qualitativen Analyse.

Der Anfänger beginnt nach kurzer Orientirung im praktischen Arbeiten, einem ihm vorher gewöhnlich unbekannten Gebiete, mit einfachen Reactionen auf nassem Wege; zuerst der wichtigeren

Metalle, dann der wichtigeren Säuren. Darauf erhält er zur Untersuchung feste Körper, welche er auf trocknem und auf nassem Wege prüft; jedoch so, dass er anfänglich nur das Wesentlichste durchprobirt, die angestellten Reactionen aber durch Aufschreiben in Reactionsgleichungen sich wiederholt deutlich macht und dem Gedächtniss einprägt. Die 48 Uebungsaufgaben bieten Gelegenheit die Stoffe in geeigneter Form untersuchen zu lernen. Beliebt dem Lehrer die vorhergehende Anstellung der Reactionen auf nassem Wege nicht, kann er sogleich zu diesen Aufgaben schreiten und darnach die Untersuchung erlernen lassen. Doch scheint mir die theilweise Repetition dem Anfänger sehr zu Statten zu kommen.

Es findet sich endlich in den Tabellen,*) welche so einfach wie möglich gehalten und nach Art der von Will eingeführten bearbeitet sind, der Gang der Untersuchung auf trocknem und auf nassem Wege verzeichnet. So wird der Lernende, mit dem Material bereits bekannt und mit den Operationen einigermassen vertraut, zur specielleren qualitativen Analyse geführt.

II. Die ausführlichere qualitative Analyse.

Der Arbeitende geht zum genaueren Studium der Basen, Säuren und Salze über; er findet für die Untersuchung der Körper nicht nur die Reactionen der

*) In den Tabellen wurden auch die Reactionen einiger in dem ersten Theile nicht behandelten Körper, um eine grössere Vollständigkeit zu erzielen, aufgenommen.

Basen und Säuren nebst den Scheidungsmethoden, sondern auch die wichtigsten Verbindungen einer jeden Substanz mit ihren äusseren Eigenschaften, Krystallform, Löslichkeit, Verhalten in höherer Temperatur u. s. w. verzeichnet.

Dieser Theil dient dem Laborirenden zum Nachschlagen, zur Vervollständigung des bis lang mehr übersichtlichen Studiums.

Die Formeln der Verbindungen wurden nun nicht blos nach alter Schreibweise aufgenommen, sondern auch die typischen (oder molecularen) in Klammer neben angestellt.

Für einige Verbindungen von complicirterer Zusammensetzung wurden auch die gemischten Typen in Anwendung gebracht. Der Studirende mag sich dergestalt auch die exacteren Formen der Körper zu eigen machen.

III. Die quantitative Analyse, systematisch nach Beispielen geordnet und diese in Gruppen eingetheilt.

Sie umfasst zuerst einfache Verbindungen und Salze, behandelt weiter eine grössere Zahl von Mineralien, die Titrirmethoden, die Elementaranalyse, Gasanalyse, hüttenmännischen Proben, sowie die Spectralanalyse werden ausführlicher besprochen. Dazu wurde eine Reihe von besonders praktisch wichtigen Untersuchungen gegeben und sind in der letzten Gruppe noch Analysen von

Mineralien und Substanzen, worin die seltneren Elemente vorkommen, beschrieben.

Alle Beispiele der einzelnen Gruppen durchzuarbeiten, ist eine zu viel Zeit in Anspruch nehmende und auch nicht nothwendige Arbeit; der Lehrer wird vielmehr zu Anfang eine zweckmässige Auswahl treffen, im weiteren Verlauf findet sich der Arbeitende schon selbst zurecht.

Die zweckmässigsten und gangbarsten Methoden aufzunehmen, wurde besonders angestrebt, bei mehreren in einer Nummer beschriebenen Methoden die Reihenfolge nach Ueblichkeit und Zweckmässigkeit eingehalten.

Qualitative Analyse.

Elementarer Theil.

Vorbemerkungen.

Die analytische Chemie lehrt die Methoden kennen, welche zur Erkennung und Bestimmung der Körper dienen. Je nachdem die Körper mehr aus einfacheren, weniger wandelbaren Materien bestehen (unorganische) oder der grossen Reihe der Kohlenstoffverbindungen angehören (organische), je nachdem sie als fest, flüssig oder gasförmig sich darstellen, ist die Art und Weise der Untersuchung sehr verschieden. Dabei bezweckt die Analyse zweierlei:

1) Die Zusammensetzung eines Körpers überhaupt zu ermitteln, die einzelnen Bestandtheile von einander zu scheiden und nach ihren Eigenschaften zu bestimmen (qualitative Analyse).
2) Die genauen Mengenverhältnisse nach den bestmöglichen Methoden festzustellen (quantitive Analyse).

Bei analytischen Arbeiten treffe man vor Allem eine gute Auswahl der nothwendigen Apparate und halte dieselben stets in der gehörigen Ordnung.

Pünktliches Befolgen der gegebenen Vorschriften, Accuratesse und Reinlichkeit beim Arbeiten können von Anfang an nicht genug empfohlen werden.

Die Gegenstände, welche auch der Anfänger vom Beginn des praktischen Arbeitens an oder nach kürzester Zeit nicht entbehren kann, sind folgende:

Ein Löthrohr, einige Gläser mit eingeriebenen Stöpseln zum Aufbewahren der Löthrohrreagentien, eine Pincette, ein Platinblech, ein Platindraht, ein kleiner Platintiegel[1]), mehrere Porzellantiegel, mehrere Porzellanabdampfschaalen, eine Porzellanreibschaale, eine Achatreibschaale, eine Weingeistlampe, Digerirkolben, ein Satz Bechergläser, eine Anzahl Probirröhren, Uhrgläser, Trichter, Glasplatten, Glasstäbe, eine Spritzflasche, ein Satz Korkbohrer und eine Korkpresse, scharfe Feilen, ein kleiner Hammer und Ambos, eine Messingzange, ein kleiner Magnet, Scheere, Messer, Filtrirpapier, Reagenspapier (blaues und rothes Lackmuspapier, Curcumapapier), Drahtnetz, Dreiecke von Eisendraht zum Aufsetzen der Tiegel beim Glühen. Der Platintiegel wird in directer Berührung mit dem Eisen verdorben, weshalb man beim Glühen im Platintiegel entweder den Eisendraht mit Platinblech zu umwickeln oder in der Mitte ein Platindreieck einzuschalten hat.

Ein Apparat sammt Waschflasche zum Entwickeln von Schwefelwasserstoff.

Ferner[2]):

Ein kupfernes Wasserbad sammt Stativ. Sehr bequem ist auch eine als portatives Sandbad dienende eiserne Schaale.

Eine Bunsen'sche Lampe sammt Kautschukschlauch, wenn Gas zur Verfügung steht.

Glühlampe (eine Berzelius'sche oder etwa eine v. Babo'sche für Gas).

Glühgestell. Filtrirgestell.

Gestell für Reagentiengläser.

Trockenapparat. Entweder benutzt man zum Trocknen die an den Dampfapparaten befindlichen Trockenkästchen, in denen beiläufig bei 90—100° getrocknet wird, oder man hat zu dem Zweck eigene Luftbäder[3]) verschiedener Construction.

---

[1]) Sehr zu empfehlen sind die Platingegenstände von *Desmoutis, Chapuis & Co.* in Paris, 56 Rue Montmartre.

[2]) Die folgenden Gegenstände sind in den Laboratorien wohl vorräthig.

[3]) Für Gas ist ein Bunsenscher Regulator vom Mechanikus *Desaga* in Heidelberg zu empfehlen.

Als einfaches Luftbad kann man einen kupfernen Cylinder benutzen, dessen Deckel zweimal durchbohrt ist und an dessen Boden sich seitlich gleichfalls eine Oeffnung befindet um einen Luftstrom herzustellen. Das Gefäss (Tiegel, Uhrglas) mit der zu trocknenden Substanz ruht auf einem Drahtdreieck in halber Höhe des Apparates im Inneren. Ein Thermometer hängt frei durch die eine obere Oeffnung in den Apparat hinein, die Kugel desselben befindet sich dicht neben dem Trockenschälchen.

Endlich die nothwendigen Reagentien in Flaschen mit eingeriebenen Stöpseln.

Unentbehrlich sind folgende:

Concentrirte und verdünnte (spec. Gew. 1,1) Salzsäure.

Concentrirte und verdünnte (spec. Gew. 1,2) Salpetersäure.

Concentrirte und verdünnte (spec. Gew. 1,5) Schwefelsäure.

Aetznatron. Das käufliche kaustische Natron wird mit 2 Th. Wasser verdünnt.

Kohlensaures Natron, 1 Th. in 6 Th. Wasser.

Ammoniakflüssigkeit (spec. Gew. 0,96).

Kohlensaures Ammoniak, 1 Th. in 4 Th. Wasser. Man füge noch wässriges Ammoniak (1 Th.) hinzu.

Schwefelwasserstoffwasser.

Gelbes Schwefelammonium.

Schwefelnatriumlösung.

Phosphorsaures Natron, 1 Th. in 12 Th. Wasser.

Schwefelsaure Magnesia, 1 Th. in 12 Th. Wasser.

Chlorammonium, 1 Th. in 10 Th. Wasser.

Chlorbaryum, 1 Th. in 12 Th. Wasser.

Chlorcalciumlösung.

Barytwasser. Kalkwasser.

Essigsäure (Acetum concentratum).

Essigsaures Natron, 1 Th. in 6 Th. Wasser.

Weinsäure, 1 Th. in ungefähr 4 Th. Wasser.

Oxalsaures Ammoniak, 1 Th. in 24 Th. Wasser.

Eisenchlorid.

Neutrales chromsaures Kali verdünnt.

Schwefelsaures Kupferoxyd

Essigsaures Bleioxyd, 1 Th. Bleizucker in 12 Th. Wasser.

Salpetersaures Kobaltoxydul.
Quecksilberchorid, 1 Th. in 20 Th. Wasser.
Salpetersaures Quecksilberoxydul, gesättigte Lösung. Am Boden des Gefässes befinde sich Quecksilber.
Zinnchlorür, salzsäurehaltig. Am Boden des Glases liegen Stückchen Stanniol.
Ferrocyankalium
Ferridcyankalium } verdünnt.
Schwefelcyankalium
Indigosolution (sehr verdünnte Indigschwefelsäure).
Chlorwasser.
Schweflige Säurelösung.
Kieselfluorwasserstoffsäure.
Salpetersaures Silberoxyd.
Platinchlorid. (Goldchlorid.)
Weingeist. Aether.

Ferner werden folgende Körper gebraucht:

Kohlensaures Natron, calcinirt. Borax, calcinirt. Phosphorsalz. Salpeter. Cyankalium. Anderthalb kohlensaures Ammoniak. Kohlensaurer Baryt. Aetzkalk. Reines Kalihydrat. Quecksilberoxyd. Schwefelsaures Eisenoxydul. Molybdänsaures Ammoniak. Zink. Kupferblech. Eisendraht. Stärke.

Für quantitative Analysen müssen verschiedene Gegenstände noch hinzugefügt werden, als: Waage und Gewichte.*)

Ein Exsiccator. Ein am Boden mit Chlorcalcium versehenes, geräumiges cylindrisches Glas. Es ist am Rande abgeschliffen und passt genau darauf eine an der einen Seite mattgeschliffene Glasplatte. Ueber dem Chlorcalcium befindet sich ein Drahtgestell zum Einsetzen von Tiegeln.

Häufig werden Substanzen zum Austrocknen unter eine Glocke gebracht, unter welcher sich concentrirte Schwefelsäure in einer Schaale befindet. Die Glocke schliesst luftdicht auf einer mattgeschliffenen Glasplatte.

Eine Messingklemme, um zwei Uhrgläser gegen einander festzuhalten, besonders zum Zwischenlegen von Filtern dienend.

---

[1]) Von *Staudinger* in Giessen, *Hugersho* in Leipzig, *Lingke* in Freiberg und Andern.

Gutes Filtrirpapier, am besten schwedisches.

Filterschablonen, in drei bis vier Grössen.

Man bestimmt ein für alle Mal den Aschengehalt der nach den Schablonen geschnittenen Filtra und bringt danach den Aschenwerth bei der Analyse in Rechnung.

Es ist sehr zu empfehlen, die zu quantitativen Analysen dienenden Filtra mit ganz verdünnter Salpetersäure in der Kälte zu behandeln, mit Wasser gut auszuwaschen und vorsichtig wieder zu trocknen.

Einige Bogen Glanzpapier.

Einige Rabenfedern.

Man lässt die Fahne nur zum Theil an denselben, mit deren Hülfe auf dem Glanzpapier befindliche Theilchen, Asche oder dergleichen, vollständig ohne Verlust entfernt und so gewogen werden können.

Beim Einäschern von Filtern am Platindraht setze man eine Porzellanschaale oder einen Porzellanteller, nachdem das Glanzpapier über den Arbeitstisch gebreitet, unter. Bei sehr voluminösen Niederschlägen muss das Filtrum im Tiegel selbst eingeäschert werden.

Ein Röhrchen, an einem Ende mit Talg ausgegossen, womit der untere Rand des Becherglases beim Abfiltriren etwas eingeschmiert wird.

Eine Reihe von anderen Gegenständen werden dem Arbeitenden erst im weiteren Verlauf der Analyse nothwendig, daher ihrer hier nicht besonders Erwähnung geschieht.

Bevor man bei Ausführung einer Analyse zur Trennung und Bestimmung der einzelnen Bestandtheile schreitet, werden, abgesehen von den äusserlichen physikalischen Untersuchungen (Aggregatszustand, Krystallform, Farbe etc.), eine Reihe von chemischen Prüfungen angestellt, welche häufig schon völligen Aufschluss über die Natur des zu untersuchenden Körpers geben.

Vorprüfungen.

Auf trocknem Wege.

Die wichtigsten Prüfungen, welche angestellt werden, sind die folgenden:

1) Verhalten eines Körpers beim Erhitzen in der Glasröhre oder auf dem Platinblech.

2) Verhalten eines Körpers vor dem Löthrohr auf der Kohle, sowohl für sich als namentlich mit kohlensaurem Natron (oder kohlensaurem Natron und Cyankalium) gemengt.

3) Verhalten in der Perle von Phosphorsalz und Borax vor dem Löthrohr.

4) Färbungen der Löthrohrflamme.

Verhalten beim Erhitzen in der Glasröhre oder auf dem Platinblech.

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz wird in einem trocknen Proberöhrchen oder auf dem Platinblech über der Flamme erhitzt.

Das Glasröhrchen ist an beiden Seiten oder nur an einer Seite offen.

Die zu prüfende Substanz bleibt mehr oder weniger unverändert, es entwickeln sich Gase, Wasser, krystallinische oder amorphe Anflüge u. s. f.

Untersuchungen mit dem Löthrohr.

Das Löthrohr.

Das Löthrohr des Chemikers ist gewöhnlich aus vier Theilen zusammengesetzt.

1) Die messingene Blaseröhre, am oberen Ende etwa 1 Centimeter weit, gegen das untere Ende etwas verjüngt.
2) Der Wassersack, ein kurzer, etwas weiter als das Blaserohr gefertigter Messingcylinder.
3) Die Löthrohrspitze, ein durchbohrtes Messingstück mit feiner, ungefähr 0,4 Millimeter weiter Oeffnung. Es ist rechtwinklig gegen das Blaserohr an einer seitlichen Oeffnung des Wassersacks eingefügt. Häufig besitzt dieser Theil der Dauerhaftigkeit wegen ein Spitzchen von Platin.
4) Das Mundstück am Blaserohr, gewöhnlich aus Horn oder Bein gefertigt.

Das Blasen mit dem Löthrohr erfordert Uebung. Ruhige und sichere Haltung des Instruments, vorheriges Einathmen einer gewissen Menge Luft, gleichförmiges nicht zu starkes Ausblasen

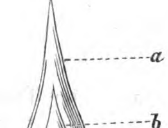
mit den Backenmuskeln, Athmen durch die Nase, sind, um anhaltend blasen zu können, durchaus erforderlich.

Die Löthrohrspitze wird immer gehörig rein gehalten.

Man bedarf zum Löthrohrblasen einer leuchtenden Flamme, d. h. einer solchen, welche abwechselnd Oxydations- und Reductionsflamme sein kann. Die Weingeistflamme leuchtet sehr wenig; ein Gemisch von Weingeist und Oel (48 Theile gewöhnlichen Brennspiritus und 1 Theil Terpentinöl) oder auch von Weingeist und Benzol (4 Th. Weingeist auf 1 Th. Benzol) ist sehr empfehlenswerth. Man kann auch mit der Oelflamme[1]) arbeiten.

(Steht Gas zur Verfügung, so mag man sich für Löthrohrversuche einen besonderen Brenner halten, an dem der Luftzutritt beseitigt ist, das Gas durch einen Büschel von feinem Eisendraht austritt und der Gaszutritt durch einen Hahn regulirt werden kann.)

Fig. 1.



Eine solche Flamme besteht aus vier Theilen (Fig. 1). An dem äusseren Mantel *a* findet in unmittelbarer Berührung mit der atmosphärischen Luft die vollständigste Verbrennung statt, dieser Theil ist der heisseste. Die unter dem äusseren Mantel liegende Schicht *b* wird so stark erhitzt, dass die in derselben befindlichen Gase sich theilweise oxydiren auf Kosten des von unten in die Flamme eingeführten Sauerstoffs, dass aber auch gleichzeitig nicht zur Verbrennung gekommene, in der Hitze leuchtende Kohletheilchen ausgeschieden werden. Ein Theil der Dämpfe und Gase bleibt indessen unverändert, innerer dunkler Kern *c*. An der Basis *d* der Flamme endlich tritt unvollständige Oxydation ein, das hier gebildete Kohlenoxyd verbrennt mit blauer Flamme.

Durch das Löthrohr kann man sich nun leicht aus dieser Flamme eine wesentlich oxydirende oder reducirende bereiten.

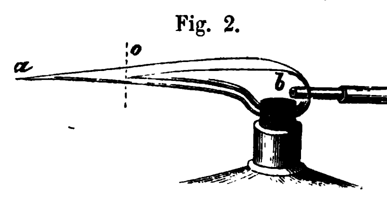
Bläst man mit dem Löthrohr in die Mitte der Flamme über

---

[1]) *Plattner* bedient sich beim Löthrohrprobiren stets der Oelflamme.

dem Docht ein, so reicht der eingeblasene Sauerstoff nicht allein hin, die fast vollständige Oxydation der Flammengase zu bewirken, sondern ist auch diesen noch beigemengt, die Flamme daher Oxydationsflamme. (Fig. 2.)

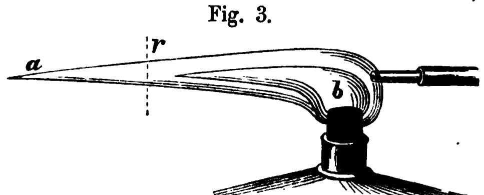
Fig. 2.



Die Oxydationsflamme ist nicht leuchtend und bläulich gefärbt. Sie besteht aus zwei Theilen, dem Kern *b* und dem aus Kohlensäure und Wasserdampf bestehenden Mantel *a*. Die zu prüfende Probe halte man bei *o* in die Flamme.

Führt man aber das Löthrohr in den äusseren Theil der Flamme über dem Dochte ein, so werden die zunächst liegenden Gase und Dämpfe (bei *d* Fig. 1) zwar leichter vollständig verbrennen, es findet aber zugleich ein solche Erhöhung der Temperatur statt, dass auch der Kern *c* (Fig. 1) unter Kohleausscheidung zersetzt wird und die ausgeschiedenen Kohletheilchen reducirend wirken. *b* und *c* (Fig. 1) fallen daher zusammen und diese Flamme, die Reductionsflamme, besteht wie die Oxydationsflamme aus 2 Theilen, dem leuchtenden Kern *b* und dem bläulichen Mantel *a*. (Fig. 3.)

Fig. 3.



Die zu prüfende Probe führe man in die Gegend des Schnittes *r* und lasse sie einige Zeit an derselben Stelle.

Verhalten auf der Kohle.

Man wähle eine gut ausgeglühte, dichte Fichtenkohle oder Lindenholzkohle und schneide daraus glatte $^1/_2$ bis $^3/_4$ Fuss lange und 1 Zoll dicke prismatische Stücke.

An der Untersuchungsstelle gräbt man ein kleines, flaches, glattes Grübchen aus.

Proben der zu untersuchenden Substanz prüft man zuerst für sich durch Anblasen mit dem Löthrohr, man schmilzt weiter mit calcinirtem kohlensauren Natron oder mit kohlensaurem Natron und Cyankalium ein.

Eine zu untersuchende Probe wird mit Kobaltsolution (einer Auflösung von salpetersaurem Kobaltoxydul) befeuchtet und stark geglüht.

Hat man einen Beschlag erhalten, so erhitze man nicht an derselben Stelle weiter, sondern blase nach einer anderen Richtung über die Kohle, um zu sehen, ob der Beschlag flüchtig ist oder sich verändert.

Metallkörner sind nicht immer in der Schlacke im Kohlengrübchen sogleich wahrzunehmen. Bei Prüfungen auf die Metalle hat man daher die Schlacke mit den zunächstliegenden Kohletheilchen abzunehmen, in einem Reibschälchen mit Wasser befeuchtet fein zu verreiben und sodann mit Wasser die leichteren Theile wegzuschlämmen. Metallkörner werden dadurch freigelegt.

Verhalten gegen Phosphorsalz und Borax.

Man bringe etwas Phosphorsalz (phosphorsaures Natron-Ammoniak) oder Borax (calcinirt) an das in ein Oehr umgebogene Ende des Platindrahts, schmelze zur Perle, trage eine Probe (ja nie zu gross) der zu untersuchenden Substanz ein, und prüfe im Oxydationsfeuer und im Reductionsfeuer. Schwefel-, Arsen-Metalle und ähnliche Verbindungen werden vorher auf der Kohle geröstet.

Das Phosphorsalz ($NaO. NH^4O. HO. PO^5 + 8HO$) verliert beim Erhitzen Wasser und Ammoniak; es bleibt $NaO. PO^5$ als klares Glas zurück, mit so viel Phosphorsäure, dass die meisten Metalloxyde, natürlich in geringer Menge eingetragen, unter Bildung von basischeren Salzen, sich klar in demselben auflösen. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron ist zu Löthrohrversuchen nicht geeignet.

Borax (krystallisirt $NaO. 2BO^3 + 10HO$ oder $+ 5HO$; calcinirt $NaO. 2BO^3$) besitzt ähnliche Eigenschaften wie das Phosphorsalz.

Färbungen der Flamme.

Viele Substanzen ertheilen, auf der Kohle oder am Ende des Platindrahts angeschmolzen und erhitzt, der Löthrohrflamme eigenthümliche Färbungen.

Nicht selten erhält die Flamme sogleich keine Färbung, sondern erst nach dem Befeuchten der Probe mit einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure.

Vorprüfungen

auf nassem Wege.

Nach Anstellung der Vorprüfungen auf trocknem Wege geht man zu den Reactionen auf nassem Wege über. Ist die zu untersuchende Substanz schon in einer Lösung enthalten, so wird der Analysirende entweder direct zu der specielleren Untersuchung auf nassem Wege schreiten, oder aber sich durch Verdampfen eine feste Verbindung darzustellen suchen u. s. f.

1) Die Substanz ist in Wasser löslich.
2) Die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber in Säuren auflöslich.
3) Die Substanz ist weder in Wasser noch in Säuren löslich, sie muss daher durch Flussmittel aufgeschlossen werden.
4) Die Lösung erfolgt ruhig oder unter Entwickelung von Gasen.
5) Die Lösung ist gefärbt oder ungefärbt.
6) Die Lösung ist klar oder trübe. Zuweilen ist sie im Anfang klar und wird später trübe oder sie ist in der Wärme klar, setzt aber beim Erkalten krystallinische oder amorphe Niederschläge ab, oder es entsteht ein Niederschlag beim Verdünnen mit Wasser u. s. f.
7) In Wasser lösliche Substanzen prüft man mit Reagentienpapier.
   a) Rothes Lackmuspapier wird durch alkalische Flüssigkeiten blau.
   b) Blaues Lackmuspapier wird durch saure Flüssigkeiten roth.
   c) Curcumapapier wird durch alkalische Flüssigkeiten braun (durch Borsäure auch in saurer Lösung). Man trockne das Papier nach dem Eintauchen.

Elemente
der
qualitativen Analyse.

Verhalten
der
wichtigsten Metalloxyde und Säuren in ihren Lösungen
gegen die
zur Erkennung wesentlichsten Reagentien.

Um die Körper in ihren Lösungen nachzuweisen und von einander zu scheiden, dienen die Reagentien.

Durch das Reagens wird ein Niederschlag erzeugt, welcher abgeschieden werden kann, um die Lösung dann weiter zu prüfen; durch das Reagens werden Farbenveränderungen hervorgebracht und andere Erscheinungen beobachtet.

Je nachdem die Reagentien vorzugsweise benutzt werden, um ganze Gruppen von Körpern auszufällen, werden sie Gruppenreagentien genannt, zum Unterschiede von den besonderen Reagentien.

I.
Die Metalle.

Metalle der Alkalien: Kalium, Natrium, Ammonium.

Metalle der alkalischen Erden: Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium.

Metalle der Erden: Aluminium, Chrom.

Schwere Metalle: Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Kupfer, Arsen, Antimon, Zinn.

Als Gruppenreagentien werden der Reihenfolge nach angewandt: Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, phosphorsaures Natron.

Bemerkung. In der Analyse gebraucht man das phosphorsaure Natron nicht zur Trennung der alkalischen Erden von den Alkalien, vielmehr das kohlensaure Ammoniak. (S. Tab. III)

I. Durch Schwefelwasserstoff werden aus saurer Lösung[1]) als Schwefelmetalle gefällt:

1. Es fallen auch aus neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff, nicht aber durch gelbes Schwefelammonium (Schwefelkalium, Schwefelnatrium), im Ueberschuss zugesetzt. Die gefällten Schwefelmetalle sind daher in Schwefelammonium löslich:[2])

Sechste Gruppe: Arsen, Antimon, Zinn.

2. Es fallen auch aus neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff und durch Schwefelammonium:

Fünfte Gruppe: Quecksilber, Silber, Blei, Wismuth, Kupfer.

II. Durch Schwefelammonium werden aus neutraler Lösung gefällt, nicht aber durch Schwefelwasserstoff in saurer[3]) und nur zum Theil durch Schwefelwasserstoff aus neutraler Lösung:

3. Als Schwefelmetalle:

Vierte Gruppe: Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink.

4. Als Oxydhydrate:

Dritte Gruppe: Thonerde und Chromoxyd.

III. Durch phosphorsaures Natron werden aus neutraler Lösung gefällt:

5. Als phosphorsaure Salze:

Zweite Gruppe: Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

IV. Nicht gefällt werden:

6. Die Alkalien:

Erste Gruppe: Kali, Natron (Ammoniak).

---

[1]) Die Schwefelmetalle der ersten und zweiten Gruppe sind nämlich in schwachen Säuren unauflöslich.

[2]) Es bilden sich lösliche Sulfosalze z. B.: $KS + Sb\,S^3 = KS.Sb\,S_3$.

[3]) Die Schwefelmetalle dieser Abtheilung sind in den meisten verdünnten Säurelösungen auflöslich, ebenso die Oxydhydrate.

Erste Gruppe.

Die Alkali-Metalle.

Kalium. Natrium. Ammonium.

Sie werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, noch durch phosphorsaures Natron aus ihren Lösungen gefällt.

Kali, Natron, Ammoniak, äusserst löslich in Wasser, bläuen geröthetes Lackmuspapier.

Die meisten Salze sind in Wasser löslich und ungefärbt.

1. *Kali KO.*

Man gebrauche die Auflösung von Chlorkalium.

1. Platinchlorid bewirkt einen gelben körnigen Niederschlag, in verdünnter Lösung nicht sogleich oder aber auf Zusatz von Weingeist: Kaliumplatinchlorid $KCl, PtCl^2$.

$KCl + PtCl^2 = KCl . PtCl^2$.

2. Weinsäure fällt in nicht zu verdünnten Lösungen saures weinsaures Kali $\left(\left.\begin{matrix}HO\\KO\end{matrix}\right\} C^8 H^4 O^{10}\right)$, weiss, krystallinisch.

$KCl + 2HO . C^8 H^4 O^{10} = \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\} C^8 H^4 O^{10} + HCl$. Schütteln befördert die Bildung des Niederschlages, in starken Säuren und Alkalien löst er sich wieder auf.

3. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt farbloses durchscheinendes Kieselfluorkalium $(KF, Si F^2)$, am besten auf Zusatz von Weingeist, wodurch sich die Verbindung auch besser absetzt.

$KCl + HF . Si F^2 = KF . Si F^2 + HCl$.

Kalisalze färben die Flamme violett. Man gebe einige Tropfen der Chlorkalium-Lösung in eine Porzellanschaale, füge Weingeist hinzu, zünde diesen an, rühre mit dem Glasstabe auf,

um eine stärkere Flamme zu erhalten: die Flamme erscheint violett gefärbt, am deutlichsten, wenn der meiste Weingeist verbrannt ist. Taucht man die Spitze des Platindrahts in die Lösung des Kalisalzes und erhitzt mit dem Löthrohr, so wird die Flamme schon bei sehr geringen Mengen Kali die violette Färbung zeigen.

2. *Natron NaO.*

Man gebrauche die Auflösung von Chlornatrium.

Natron wird weder durch Platinchlorid, noch durch Weinsäure gefällt.

Natronsalze ertheilen aber der Flamme eine intensiv gelbe Farbe.

(Versuch wie bei Kali.)

Die gelbe Natronflamme verdeckt die Kalireaction, wenn Natron nicht in sehr geringer Menge zugegen ist.

3. *Ammoniak NH^3.*

Reactionen.

Man gebrauche die Auflösung von Chlorammonium.

1. Platinchlorid fällt ähnlich wie bei Kali gelbes Ammoniumplatinchlorid $NH^4 Cl. Pt Cl^2$.

$NH^4 Cl + Pt Cl^2. = NH^4 Cl. Pt Cl^2.$

Das Salz entwickelt mit einem fixen Alkali Ammoniak.

2. Weinsäure in concentrirter Lösung weisses, krystallinisches, saures weinsaures Ammoniumoxyd $\left(\left.\begin{matrix} HO \\ NH^4 O \end{matrix}\right\} C^8 H^4 O^{10}\right)$, löslich in starken Säuren und Alkalien $\left(NH^4 Cl + 2HO. C^8H^4O^{10} = \left.\begin{matrix} NH^4 O \\ HO \end{matrix}\right\} C^8 H^4 O^{10} + H Cl.\right)$

Durch fixe Alkalien und alkalische Erden (Kali, Natron, Kalk...) wird das Ammoniak leicht aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt.

Fügt man zur Lösung des Ammoniaksalzes Aetznatron und erwärmt im Probirröhrchen, so kann das Ammoniak leicht wahrgenommen werden

a. an seinem Geruch,

b. ein Stückchen rothes Lackmuspapier über das Röhrchen gehalten, wird gebläut;
c. ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydul-Lösung befeuchtetes Stückchen Fliesspapier bekommt, über das Probirrohr gehalten, einen schwarzen Fleck;
d. wird ein in nicht zu starke (nicht rauchende) Salzsäure getauchter Glasstab über das Röhrchen geführt, so entstehen weisse Nebel (salzsaures Ammoniak, Chlorammonium).

Ammoniak färbt die Flamme schwach violett.

Uebersicht.

Es werden gefällt oder nicht gefällt durch:	Kali	Natron	Ammoniak
Platinchlorid	+	0	+
Weinsäure	+	0	+?

Ueber die Nachweisung der Körper dieser Gruppe neben einander vergl. Tab. III.

Zweite Gruppe.

Metalle der alkalischen Erden.

Baryum. Strontium. Calcium. Magnesium.

Sie werden weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium, wohl aber durch phosphorsaures Natron aus ihren neutralen Lösungen als phosphorsaure Salze gefällt.

Von den Oxyden Baryt am löslichsten in Wasser, Magnesia fast unlöslich. Die meisten Salze der alkalischen Erden sind in Wasser löslich und ungefärbt.

1. *Baryt BaO.*

Man gebrauche eine Auflösung von Chlorbaryum.

1. Phosphorsaures Natron fällt in neutralen Lösungen weissen, flockigen phosphorsauren Baryt $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5$.

$2\,Ba\,Cl + \left.\begin{matrix}2NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 = \left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 2\,Na\,Cl$. In Säuren löslich (Schwefelsäure bildet unlöslichen schwefelsauren Baryt).

2. Natron[1]) (Kali): weisses flockiges Barythydrat $BaO\ HO$, in vielem Wasser löslich, daher nur in concentrirten Lösungen fallend.

Ammoniak (kohlensäurefrei): Keine Fällung.

3. Kohlensaure Alkalien (kohlensaures Natron oder kohlensaures Ammoniak): weissen kohlensauren Baryt ($BaO\ CO^2$) $Ba\,Cl + NaO\,CO^2 = BaO\,CO^2 + Na\,Cl$. Bei Gegenwart von viel Salmiak entsteht keine vollständige Fällung.

4. Schwefelsäure: weissen, pulverigen schwefelsauren Baryt ($BaO\,SO^3$), in Wasser, Säuren und Alkalien ganz unlöslich.

$Ba\,Cl + HO\ SO^3 = BaO\ SO^3 + HCl$.

Auch schwefelsaure Strontian- und Kalklösung fällen sogleich.

5. Kieselfluorwasserstoffsäure: farbloses, durchscheinendes Kieselfluorbaryum ($Ba\,F.\,Si\,F^2$).

Weingeist befördert das Absetzen des Niederschlages.

$Ba\,Cl + HF.\,Si\,F^2 = Ba\,F.\,Si\,F^2 + H\,Cl$.

6. Neutrales chromsaures Kali: gelben chromsauren Baryt ($BaO\ CrO^3$), löslich in Salz- und Salpeter-Säure.

$Ba\,Cl + KO\ CrO^3 = BaO\ CrO^3 + K\,Cl$.

7. Oxalsaures Ammoniak erzeugt in nicht zu verdünnten Lösungen eine Fällung von weissem oxalsaurem Baryt $BaO\,C^2O^3 + HO$.

$Ba\,Cl + NH^4O.C^2O^3 + HO = (BaO\,C^2O^3 + HO) + NH^4Cl$.

Baryt ertheilt der Flamme eine gelblichgrüne Farbe.

2. *Strontian SrO.*

Man gebrauche die Auflösung von Chlorstrontium.

1. Phosphorsaures Natron fällt weissen phosphorsauren Strontian.

$\left.\begin{matrix}2\,SrO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5$.

2. Natron: weisses Strontianhydrat $SrO\ HO$.

Ammoniak: Keine Fällung.

3. Kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak: weissen kohlensauren Strontian $SrO\ CO^2$.

(1.–3.: wie bei Baryt.)

[1]) Bei den Reactionen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien bedient man sich in der Regel des Aetznatrons und kohlensauren Natrons, seltener des Kalis und kohlensauren Kalis.

4. Schwefelsäure: weissen schwefelsauren Strontian $SrO\,SO^3$, in sehr vielem Wasser auflöslich, daher in sehr verdünnten Lösungen keine Fällung oder erst nach einiger Zeit. Unlöslich in Säuren.

Schwefelsaure Strontianlösung: Keine Fällung.
Schwefelsaure Kalklösung: Fällung nach einiger Zeit.
} Unterschied von Baryt.

5. Oxalsaures Ammoniak fällt weissen oxalsauren Strontian $SrO.\ C^2\ O^3 + HO$. Nur in sehr verdünnten Lösungen entsteht keine Fällung.

Chromsaures Kali: Keine Fällung.

Strontian färbt die Flamme carminroth.

3. *Kalk CaO.*

Man gebrauche die Chlorcalcium-Lösung.

1. Phosphorsaures Natron fällt weissen phosphorsauren Kalk $\left.\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5$.
2. Natron: weisses Kalkhydrat $CaO\ HO$.
   Ammoniak: keine Fällung.
3. Kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak: weissen kohlensauren Kalk $CaO\ CO^2$.

} wie bei Baryt.

4. Schwefelsäure: weissen schwefelsauren Kalk $CaO\ SO^3 + 2HO$, nur in concentrirten Auflösungen, daher auflöslich in vielem Wasser.

$$CaCl + HO.\,SO^3 + 2HO = CaO\ SO^3 + 2HO + HCl.$$

Schwefelsaurer Strontian und schwefelsaurer Kalk: natürlich keine Fällung. } Unterschied v. Baryt u. Strontian

5. Oxalsaures Ammoniak: selbst in verdünnten Lösungen weissen, pulverigen, oxalsauren Kalk $(CaO\,.\,C^2\ O^3 + 2HO)$.

$$Ca\ Cl + NH^4\ O.C^2\ O^3 + 2HO = (CaO\,.\,C^2O^3 + 2\,HO) + NH^4\ Cl.$$

Ist in starken Säuren löslich, in Essigsäure unlöslich. (Unterschied von phosphorsaurem Kalk.)

Chromsaures Kali: Keine Fällung.

Kalk färbt die Flamme gelblich-roth.

4. *Magnesia Mg O.*

Man gebrauche die Chlormagnesium-Lösung.

1. Phosphorsaures Natron fällt weisse phosphorsaure Magnesia $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 14HO$.

$$2\,Mg\,Cl + \left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 14\,HO = \left(\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5.\,14\,HO\right) + 2\,Na\,Cl.$$

In sehr verdünnten Lösungen entsteht kein Niederschlag. Er ist in Säuren löslich, bei Gegenwart von Ammoniak vollständige Fällung: Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH^4O\end{matrix}\right\}PO^5 + 12\,HO$.

$$2\,Mg\,Cl + \left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + NH^3 + 12HO = \left(\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH^4O\end{matrix}\right\}PO^5.12HO\right) + 2\,Na\,Cl.$$

2. Natron (ebenso Kali, Baryt und Kalkwasser): Magnesiahydrat $MgO\,HO$, weiss und flockig, fast unlöslich in Wasser. Ammoniaksalze verhindern die Fällung.

Ammoniak fällt die Magnesia, ebenfalls aber nur zur Hälfte, in saurer Lösung entsteht keine Fällung. Ammoniaksalze verhindern die Fällung.

$$2\,Mg\,Cl + NH^4\,HO = (Mg.\,Cl.\,NH^4\,Cl) + Mg.O\,HO.$$
$$MgO\,HO + 2NH^4\,Cl = (Mg\,Cl.\,NH^4\,Cl) + NH^3.HO.$$

3. Kohlensaures Natron: weisse kohlensaure Magnesia — Magnesiahydrat. In der Siedhitze fast vollständige Fällung ($4MgO\,CO^2.MgO\,HO = 4HO.$)

$$5\,Mg\,Cl + 5NaO\,CO^2 + 5\,HO = (4MgO\,CO^2.MgOHO.4\,HO) + 5Na\,Cl + CO^2.$$

Ammoniaksalze lösen ihn auf oder verhindern die Fällung.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt erst in der Siedhitze eine unvollständige Fällung, leicht löslich in Ammoniaksalzen.

Schwefelsäure und schwefelsaure Salze, Kieselfluorwasserstoffsäure, chromsaures Kali und oxalsaures Ammoniak in verdünnter Lösung fällen die Magnesia nicht.

Magnesia bewirkt keine charakteristische Färbung der Flamme.

Uebersicht.

Es werden gefällt oder nicht gefällt durch:	Baryt.	Strontian.	Kalk.	Magnesia.
Phosphorsaures Natron . . .	+	+	+	+
Natron.	+?	+?	+?	+
Ammoniak	0	0	0	+½
Kohlens. Natron od. Ammon.	+	+	+	+?
Schwefelsäure	+	+	+?	0
Schwefelsauren Kalk	+	+?	0	0
Schwefelsauren Strontian . .	+	0	0	0
Kieselfluorwasserstoff	+	0	0	0
Chromsaures Kali	+	0	0	0
Oxalsaures Ammoniak	+?	+?	+	0?

Ueber die Trennung der Körper dieser Gruppe vergleiche Tab. III.

Dritte Gruppe.

Die Metalle der Erden.

Aluminium und Chrom.

Sie werden nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Schwefelammonium in neutraler Auflösung als Oxydhydrate, aber auch durch phosphorsaures Natron aus neutraler Lösung als phosphorsaure Salze gefällt.

Chromsäure ist vor der Fällung durch ein Reductionsmittel, etwa schweflige Säure, in Chromoxyd zu verwandeln.

$2Cr\,O^3 + 3SO^2 = Cr^2\,O^3 + 3S\,O^3$.

Die Salze des Chroms sind gefärbt.

1. *Thonerde $Al^2\,O^3$.*

Man gebrauche schwefelsaure Thonerde — oder Alaunlösung.

1. Schwefelammonium fällt (aus neutralen oder schwach sauren Auflösungen): Thonerdehydrat, durchscheinend, voluminös,

$Al^2O^3.3HO$, löslich in Aetznatron. Das Schwefelammonium ist in der Regel gelb von gelöstem Schwefel ($NH^4S.HS + NH^4S\ x\ S.$). Die Reaction schreibt sich einfach:

$$Al^2O^3.3SO^3 + 3\,NH^4S + 6\,HO$$
$$= Al^2O^3.3HO + 3NH^4O\,SO^3 + 3HS.$$

Da das Schwefelammonium aber ammoniakalisch ist, so bleibt Schwefelwasserstoff gebunden.

2. Natron: Thonerdehydrat, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht auflöslich.

$$Al^2O^3.3SO^3 + 3NaO\,HO = Al^2O^3.3HO + 3NaO\,SO^3.$$

Ammoniak: Thonerdehydrat, im Ueberschuss nicht oder nur unbedeutend löslich.

3. Kohlensaures Natron: Thonerdehydrat, im Ueberschuss nur wenig auflöslich. Es wird Kohlensäure entwickelt, welche indessen in überschüssig zugesetztem kohlensaurem Alkali gelöst bleibt.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich wie Ammoniak.

Thonerde mit Kobaltsolution auf der Kohle befeuchtet und vor dem Löthrohr[1]) geglüht wird blau.

2. *Chrom Cr.*

a. Chromsäure $Cr\,O^3$.

Reactionen des neutralen chromsauren Kalis.

1. Schwefelammonium führt die Chromsäure in Chromoxyd über, welches langsam als grünes Oxydhydrat ausfällt, gemengt mit Schwefel:

$$2KO\,CrO^3 + 3NH^4S = Cr^2O^3 + 3S + 3NH^3.HO + 2KO.$$

2. Chlorbaryum: gelben, pulverigen, chromsauren Baryt $BaO\,CrO^3$, löslich in Salz- und Salpetersäure.

$$KO\,CrO^3 + BaCl = BaO\,CrO^3 + KCl.$$

---

[1]) Um solche Löthrohrproben auszuführen, bediene man sich hier und bei dieser Reactionen-Reihenfolge überhaupt eines geeigneten Niederschlags der betreffenden Salzlösung. So möge hier der Niederschlag durch Ammoniak filtrirt, mit Wasser gewaschen und zu dem Versuch womöglich getrocknet werden.



3. Essigsaures Bleioxyd: gelbes chromsaures Bleioxyd $PbO\ CrO^3$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

$KO\ CrO^3 + PbO . \bar{A}c = PbO\ CrO^3 + KO . \bar{A}c.$

4. Salpetersaures Silberoxyd: rothes chromsaures Silberoxyd $AgO\ CrO^3$ löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

$KO\ CrO^3 + AgO\ NO^5 = AgO\ CrO^3 + KO\ NO^5.$

Alkalien und kohlensaure Alkalien fällen die Chromsäure nicht.

b. Chromoxyd $Cr^2\ O^3$.

Man gebrauche schwefelsaures Chromoxyd oder Chromalaun.

1. Schwefelammonium fällt: Chromoxydhydrat $Cr^2\ O^3 + xHO$, schmutzig grün, voluminös.

$$Cr^2\ O^3 . 3\ SO^3 + 3\ NH^4S + xHO$$
$$= Cr^2\ O^3 . xHO + 3NH^4O\ SO^3.$$

2. Natron: Chromoxydhydrat, im Ueberschuss löslich.

$Cr^2\ O^3 . 3SO^3 + 3\ NaO\ HO = Cr^2\ O^3 + 3\ HO + 3NaO\ SO^3.$

Beim Erhitzen der alkalischen Lösung fällt das Chromoxyd wieder heraus (Unterschied von Thonerde).

Ammoniak ebenfalls, im Ueberschuss nicht unbedeutend mit röthlichblauer Farbe löslich, nach dem Erhitzen wieder vollständig ausfallend.

3. Kohlensaures Natron: das Hydrat, im grossen Ueberschuss des Fällungs-Mittels löslich.

Kohlensaures Ammoniak verhält sich ebenso.

Das Chrom ertheilt den Perlen von Phosphorsalz und Borax in der Oxydations- und Reductionsflamme eine intensiv grüne Farbe.

Uebersicht.

Siehe bei Gruppe 4.

Ueber die Trennung der Körper dieser Gruppe vergleiche Tab. III.

Vierte Gruppe.

Nickel. Kobalt. Eisen. Mangan. Zink.

Sie werden durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen nicht gefällt, da die Schwefelmetalle in Säuren mehr oder weniger leicht auflöslich sind; aus neutraler Auflösung fallen sie theilweise, durch Schwefelammonium vollständig als Schwefelmetalle. Auch durch phosphorsaures Natron sind sie in neutraler Lösung fällbar.

Die Salze mit starken Säuren sind in Wasser gewöhnlich auflöslich, viele Salze sind gefärbt.

1. *Nickeloxydul Ni O.*

Man gebrauche die Lösung des schwefelsauren Nickeloxyduls (oder des Nickelchlorürs).

1. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel NiS, im Ueberschuss ein wenig mit brauner Farbe löslich; von verdünnter kalter Salzsäure wird es fast unverändert gelassen.

$NiO\ SO^3 + NH^4S = NiS + NH^4O\ SO^3.$

2. Natron: apfelgrünes, voluminöses Nickeloxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuss, löslich in Säuren.

$NiO\ SO^3 + NaO\ HO = NiO\ HO + NaO\ SO^3.$

Ammoniak: anfangs geringe Fällung, alsbald aber blaue Lösung.

3. Kohlensaures Natron: grünes kohlensaures Nickeloxydul mit Nickeloxydulhydrat.

$$5NiO\ SO^3 + 5NaO\ CO^2 + 5HO$$
$$= (2NiO\ CO^2 . 3NiO\ HO . 2HO) + 5NaO\ SO^3 + 3CO^2{*})$$

Der anfängliche Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak wird bei weiterem Zusatz mit röthlichblauer Farbe gelöst.

*) Bleibt im Ueberschuss des kohlensauren Natrons gebunden.



Die Phosphorsalzperle wird von Nickel im Oxydationsfeuer röthlich gelb bis braun gefärbt. Die Boraxperle ist röthlichbraun mit einem Stich ins Violette.

Im Reductionsfeuer mit Borax, namentlich auf Zusatz von Zinn, grau und trübe von ausgeschiedenem Metall. Mit Phosphorsalz weniger leicht.

2. *Kobaltoxydul Co O.*

Man gebrauche salpetersaure Kobaltoxydul-Lösung.

1. Schwefelammonium: fällt schwarzes Schwefelkobalt, CoS, so gut wie unlöslich gleich Schwefelnickel in verdünnter kalter Salzsäure.

$CoO\ NO^5 + NH^4S = CoS + NH^4O\ NO^5.$

2. Natron: bläuliches Oxydulhydrat.

$CoO\ NO^5 + NaO\ HO = CoOHO + NaO\ NO^5.$

Ammoniak: anfangs blauer Niederschlag, welcher sich alsbald und im Ueberschuss mit röthlichbrauner Farbe löst.

3. Kohlensaures Natron: pfirsichblüthfarbenes kohlensaures Kobaltoxydul mit Oxydulhydrat.

$$5CoO\ NO^5 + 5NaO\ CO^2 + 4HO$$
$$= (2CoO\ CO^2.3CoO\ HO.HO) + 5NaO\ NO^5 + 3CO^2.$$

Der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak löst sich darin mit röthlicher Farbe.

Kobalt ertheilt der Phosphorsalz- und Boraxperle eine schön blaue Farbe; bei Gegenwart von nicht zu wenig Nickel ist sie violett.

3. *Eisen. Fe.*

a. Eisenoxydul. FeO.

Man gebrauche die Lösung von oxydfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul.

1. Schwefelammonium: fällt schwarzes Schwefeleisen FeS, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

$FeO\ SO^3 + NH^4S = FeS + NH^4O\ SO^3.$

2. Natron: weisses Oxydulhydrat FeO HO, welches sogleich durch theilweise Oxydation grün wird, endlich durch Sauerstoffaufnahme ganz in braunes Oxydhydrat übergeht.

In Alkalien ist es unlöslich.

$$FeO\ SO^3 + NaO\ HO = FeO.\ HO + NaO\ SO^3$$

$$2FeO\ HO + O + HO = Fe^2O^3.\ 3HO.$$

Ammoniak bewirkt bei Gegenwart eines Ammoniaksalzes anfangs keine Fällung, sehr rasch aber scheidet sich grünes Oxyduloxydhydrat aus, welches langsam in braunes Oxydhydrat übergeht.

3. Kohlensaures Natron und Ammoniak: weisses kohlensaures Eisenoxydul FeO CO^2, unter Verlust der Kohlensäure sich rasch in Oxyd verwandelnd.

$$FeO\ SO^3 + NaO\ CO^2 = FeO\ CO^2 + NaO\ SO^3.$$

4. Ferrocyankalium: Dunkelblauer Niederschlag. (Siehe später.)

b. Eisenoxyd $Fe^2\ O^3$.

Man gebrauche Eisenchloridauflösung.

1. Schwefelammonium: fällt schwarzes Schwefeleisen Fe S.

$$Fe^2\ Cl^3 + 3NH^4S = 3NH^4\ Cl + 2FeS + S.$$

2. Natron und Ammoniak, braunes Eisenoxydhydrat $Fe^2\ O^3.\ 3HO$, im Ueberschuss unlöslich.

$$Fe^2\ Cl^3 + 3NaO\ HO = Fe^2\ O^3.\ 3HO + 3Na\ Cl.$$

3. Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak: ebenfalls braunes Eisenoxydhydrat.

$$Fe^2\ Cl^3 + 3\ NaO\ CO^2 + 3\ HO$$
$$= Fe^2\ O^3.\ 3\ HO + 3Na\ Cl + 3CO^2.$$

4. Ferrocyankalium: Dunkelblaues Ferrocyaneisen, Berlinerblau. (Siehe später.)

5. Mit Schwefelcyankalium intensiv blutrothe Färbung.

Eisen färbt die Phosphorsalz- oder Boraxperle im Oxydationsfeuer in der Hitze gelb (röthlich), beim Erkalten erblasst die Perle; im Reductionsfeuer mehr oder weniger bouteillengrün.

4. *Manganoxydul Mn O.*

Man gebrauche schwefelsaure Manganoxydul-Lösung.

1. Schwefelammonium: fällt fleischrothes Schwefelmangan MnS, leicht löslich in Salzsäure.

$MnO\ SO^3 + NH^4S = MnS + NH^4O\ SO^3.$

2. Natron: weisses Manganoxydulhydrat, MnOHO, welches durch theilweise Oxydation zu Oxyd Mn^2O^3 bald bräunlich wird.

$MnO\ SO^3 + NaO\ HO = MnO\ HO + NaO\ SO^3.$

Ammoniak bewirkt bei Gegenwart von Ammoniaksalzen (Salmiak) anfangs keine Fällung, bald scheidet sich indessen braunes Oxyduloxydhydrat aus.

3. Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak: weisses kohlensaures Manganoxydul $MnO\ CO^2$.

$MnO\ SO^3 + NaO\ CO^2 = MnO\ CO^2 + NaO\ SO^3.$

Bringt man zu der Manganlösung Bleisuperoxyd und concentrirte Salpetersäure, erwärmt und lässt absetzen, so erscheint die Flüssigkeit purpurroth von gebildeter Uebermangansäure. Salzsäure darf nicht zugegen sein.

Mangan färbt die Perlen von Borax und Phosphorsalz in der Oxydationsflamme schön amethystroth, in der inneren bleiben sie farblos.

5. *Zinkoxyd Zn O.*

Man gebrauche die Lösung des schwefelsauren Zinkoxyds.

1. Schwefelammonium: fällt weisses Schwefelzink, löslich in Salzsäure, in verdünnter Essigsäure unlöslich. (Unterschied von Schwefelmangan.)

$ZnO\ SO^3 + NH^4S = ZnS + NH^4O\ SO^3.$

2. Natron, Ammoniak: weisses Zinkoxydhydrat ZnOHO, leicht löslich im Ueberschuss.

$ZnO\ SO^3 + NaO\ HO = ZnO\ HO + NaO\ SO^3.$

3. Kohlensaures Natron: weisses, flockiges, kohlensaures Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat, unlöslich im Ueberschuss.

$$5ZnO\,SO^3 + 5NaO\,CO^2 + 3HO$$
$$= (2ZnO\ CO^2 . 3ZnO\,HO) + 5NaO\ SO^3 + 3CO^2.$$

Der Niederschlag durch kohlensaures Ammoniak ist im Ueberschuss löslich.

Zinkoxyd giebt auf der Kohle mit kohlensaurem Natron einen weissen, in der Hitze gelben Beschlag, welcher mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, grün wird.

Uebersicht

der dritten und vierten Gruppe.

Es werden durch das Reagens im Ueberschuss gefällt oder nicht gefällt:	Nickeloxydul	Kobaltoxydul	Eisenoxydul	Eisenoxyd	Manganoxydul	Zinkoxyd	Thonerde	Chromoxyd
Schwefelammonium . . .	+	+	+	+	+	+	+	+
Natron	+	+	+	+	+	0	0	0?
Ammoniak	0	0	+?	+	0?	0	+	+
Kohlensaures Natron . . .	+	+	+	+	+	+	+	+
Kohlensaures Ammoniak .	0	0	+	+	+	0	+	
Blauer Niederschlag mit Ferrocyankalium . . .	0	0	0	+	0	0	0	0
Blauer Niederschlag mit Ferridcyankalium . . .	0	0	+	0	0	0	0	0

Ueber die Trennung der Körper dieser Gruppe vergl. Tab. III.

Fünfte Gruppe.

Quecksilber. Silber. Blei. Wismuth. Kupfer.

Sie werden in ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff, aber auch durch Schwefelammonium in neutraler Lösung als Schwefelmetalle gefällt. Phosphorsaures Natron fällt die neutralen Auflösungen gleichfalls.

In überschüssigem Schwefelammonium sind sie unlöslich.

Die Salze sind theils gefärbt, theils ungefärbt und mehr oder weniger in Wasser löslich.

1. *Quecksilber Hg.*

a. Quecksilberoxydul $Hg^2 O$.

Man gebrauche die salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung.

1. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Quecksilbersulfür Hg^2S, in Salpetersäure unlöslich (Unterschied von den andern Schwefelmetallen dieser Gruppe), in Königswasser löslich.

$Hg^2O\ NO^5 + HS = Hg^2S + HO\ NO^5$.

2. Natron: schwarzes Quecksilberoxydul Hg^2O.

$Hg^2O\ NO^5 + NaO\ HO = Hg^2O + HO + NaO\ NO^5$.

Ammoniak ebenfalls schwarzen Niederschlag. Er enthält: $Hg^2 O$, NH^3 und NO^5.

$2\ Hg^2\ O\ NO^5 + 2\ NH^3 + HO = (2\ Hg^2\ O . NH^3 . NO^5)\ NH^4O\ NO^5$.

3. Kohlensaures Natron: kohlensaures Quecksilberoxydul $Hg^2\ O\ CO^2$.

$Hg^2\ O\ NO^5 + NaO\ CO^2 = Hg^2\ O\ CO^2 + NaO\ NO^5$.

Der Niederschlag ist dunkelgelb, enthält Oxydul beigemengt (basisches Salz) und zerfällt beim Erwärmen in Oxyd und Metall: $Hg^2\ O\ CO^2 = HgO + Hg + CO^2$.

Kohlensaures Ammoniak: schwarz, wie Ammoniak.

4. Salzsäure: weisses Quecksilberchlorür $Hg^2\ Cl$.

$Hg^2\ O\ NO^5 + HCl = Hg^2\ Cl + HO\ NO^5$.

Wird mit Salpetersäure erwärmt zu Chlorid Hg Cl gelöst.

5) Schwefelsäure: weisses schwefelsaures Quecksilberoxydul $Hg^2\ O\ SO^3$. Salpetersäure löst es reichlich.

$Hg^2\ O\ NO^5 + HO\ SO^3 = Hg^2\ O\ SO^3 + HO\ NO^5$.

6. Zinnchlorür (in salzsaurer Lösung): anfangs weisses Quecksilberchlorür, im Ueberschuss zugesetzt, wird graues Quecksilber abgeschieden, beim Kochen zu Kügelchen vereinigt.

$Hg^2\ O\ NO^5 + HCl = Hg^2\ Cl + HO . NO^5$

$Hg^2\ Cl + Sn\ Cl = 2 Hg + Sn\ Cl^2$.

b. Quecksilberoxyd Hg O.

Man gebrauche Quecksilberchlorid-Lösung.

1. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Quecksilbersulfid Hg S, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Königswasser.

$Hg\,Cl + HS = Hg\,S + HCl.$

2. Natron: gelbes Quecksilberoxyd.

$Hg\,Cl + NaO\,HO = HgO + HO + Na\,Cl.$

Ammoniak: weisses sogenanntes Quecksilberamidchlorid $NH^2\,Hg^2\,Cl$.

$2\,Hg\,Cl + 2\,NH^3 = NH^2\,Hg^2\,Cl + NH^4\,Cl.$

3. Kohlensaures Natron: rothbraunes Quecksilberoxyd mit Chlorid (3 HgO . Hg Cl).

$4\,Hg\,Cl + 3\,NaO\,CO^2 = 3\,HgO\,.\,HgCl + 3\,CO^2 + 3Na\,Cl.$

Kohlensaures Ammoniak: weiss wie Ammoniak.

4. Zinnchlorür: wie bei Quecksilberoxydul, anfangs weisses Quecksilberchlorür, dann graues metallisches Quecksilber.

Eine Quecksilberverbindung mit wasserfreiem kohlensauren Natron gemengt, im trockenen Glasröhrchen erhitzt, giebt einen Anflug von Quecksilber in Kügelchen.

2. *Silberoxyd Ag O.*

Man gebrauche die Auflösung des salpetersauren Silberoxyds.

1. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelsilber Ag S, in Salpetersäure löslich.

$AgO\,NO^5 + HS = AgS + HO\,NO^5.$

2. Natron: Dunkelbraunes Silberoxyd AgO.

$AgO\,NO^5 + NaO\,HO = AgO + HO + NaO\,NO^5.$

Ammoniak: ebenfalls, im Ueberschuss leicht löslich.

3. Kohlensaures Natron: weisses kohlensaures Silberoxyd, $AgO\,CO^2$.

$AgO\,NO^5 + NaO\,CO^2 = AgO\,CO^2 + NaO\,NO^5.$

Kohlensaures Ammoniak: ebenfalls, leicht löslich im Ueberschuss.

4. Salzsäure: weisses, käsiges Chlorsilber, leicht löslich in Ammoniak, unlöslich in Salpetersäure.

$AgO\ NO^5 + HCl = AgCl + HO\ NO^5$.

Eine Silberverbindung mit kohlensaurem Natron auf der Kohle erhitzt, giebt ein weisses, dehnbares Silberkorn.

3. *Bleioxyd PbO.*

Man gebrauche eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd.

1. Schwefelwasserstoff: fällt schwarzes Schwefelblei PbS.

$PbO.\ \bar{A}c + HS = PbS + HO.\ \bar{A}c$.

Es ist theilweise löslich in Salpetersäure. Ausser Schwefel scheidet sich auch schwefelsaures Bleioxyd aus, indem das Schwefelblei zum Theil oxydirt wird.

2. Natron: weisses Bleioxydhydrat $3PbO.HO$, im Ueberschuss löslich.

$3PbO\ \bar{A}c + 3NaO\ HO = 3PbO.\ HO + 3NaO\ \bar{A}c + 2HO$.

Ammoniak fällt ebenfalls weiss, im Ueberschuss unlöslich.

3. Kohlensaures Natron: weisses kohlensaures Bleioxyd mit Bleioxydhydrat. Ebenso kohlensaures Ammoniak.

4. Salzsäure: weisses krystallinisches Chlorblei Pb Cl, in vielem Wasser löslich.

$PbO\ \bar{A}c + HCl = Pb\ Cl + HO.\ \bar{A}c$.

5. Schwefelsäure: weisses, pulveriges, schwefelsaures Bleioxyd $PbO\ SO^3$, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich.

$PbO.\ \bar{A}c + HO\ SO^3 = PbO\ SO^3 + HO\ \bar{A}c$.

Wird ein Bleisalz mit kohlensaurem Natron auf der Kohle erhitzt, so erhält man ein ductiles Metallkorn und einen gelben Beschlag.

4. *Wismuthoxyd BiO³.*

Man gebrauche die salpetersaure Wismuthoxyd-Lösung.

1. Schwefelwasserstoff fällt braunschwarzes Schwefelwismuth $Bi\ S^3$, löslich in Salpetersäure.

$Bi\ O^3.\ 3NO^5 + 3HS = Bi\ S^3 + 3HO\ NO^5$.

2. Natron (Ammoniak): weisses Wismuthoxydhydrat $BiO^3 . HO$.

$BiO^3 . 3NO^5 + 3NaO\ HO = BiO^3 . HO + 2HO + 3NaO\ NO^5$.

3. Kohlensaures Natron (kohlensaures Ammoniak): weisses kohlensaures Wismuthoxyd $BiO^3\ CO^2$.

$BiO^3 . 3NO^5 + 3NaO\ CO^2 = BiO^3\ CO^2 + 2CO^2 + 3NaO\ NO^6$.

4. Die Wismuthoxydlösung wird auf Zusatz von Wasser schon gefällt, indem ein basisches Salz (mit weniger Säure) ausfällt, ein saures in Lösung bleibt.

Eine Wismuthverbindung giebt, auf der Kohle mit kohlensaurem Natron zusammengechmolzen, ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag; er ist in der Hitze dunkelgelb, in der Kälte strohgelb.

5. *Kupferoxyd* CuO.

Man gebrauche die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds.

1. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelkupfer CuS, löslich in Salpetersäure.

$CuO\ SO^3 + HS = CuS + HO . SO^3$.

In Schwefelammonium ist das Schwefelkupfer ein wenig auflöslich.

2. Natron: schmutzigblaues Kupferoxydhydrat $CuO\ HO$.

$CuO\ SO^3 + NaO\ HO = CuO\ HO + NaO\ SO^3$.

In der Siedhitze wird es unter Verlust des Wassers schwarz.

Ammoniak: Anfangs Fällung, welche alsbald mit schönblauer Farbe gelöst wird.

3. Kohlensaures Natron: bläulichgrünes kohlensaures Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat.

$2CuO\ SO^3 + 2NaO\ CO^2 + HO = CuO\ CO^2 . CuO\ HO + 2NaO\ SO^3 + CO^2$.

Kohlensaures Ammoniak: zuerst Fällung, dann blaue Lösung.

4. Ferrocyankalium: braunrother Niederschlag (s. u.).

Kupferoxyd giebt auf der Kohle mit Soda ein ductiles röthliches Kupferkorn.

Uebersicht.

Es werden gefällt oder nicht gefällt durch:		Quecksilberoxydul	Quecksilberoxyd	Silberoxyd	Bleioxyd	Wismuthoxyd	Kupferoxyd
Schwefelwasserstoff		+	+	+	+	+	+
Natron	im Ueberschuss	+	+	+	+?	+	+
Ammoniak	im Ueberschuss	+	+	0	+	+	0
Kohlensaures Natron	im Ueberschuss	+	+	+	+	+	+
Kohlensaures Ammoniak	im Ueberschuss	+	+	0	+	+	0
Salzsäure		+	0	+	+	0	0
Schwefelsäure		+	0	0	+	0	0
Durch Ferrocyanwasserstoffsäure braun gefällt:		0	0	0	0	0	+
Durch Wasser in der sauren Lösung		0	0	0	0	+	0

Ueber die Trennung der Körper dieser Gruppe vergleiche Tab. III.

Sechste Gruppe.

Arsen. Antimon. Zinn.

Sie werden durch Schwefelwasserstoff aus saurer oder neutraler Auflösung als Schwefelmetalle gefällt. Schwefelammonium fällt sie aus saurer Lösung gleichfalls, ein Ueberschuss löst sie indessen wieder auf, da die Schwefelmetalle dieser Gruppe mit Schwefelammonium lösliche Doppelsalze bilden.

Die Salze sind zum Theil gefärbt, viele in Wasser unlöslich.

1. *Arsen, As.*

a) Arsenige Säure. AsO^3.

Man löse arsenige Säure in Wasser.

1. Schwefelwasserstoff fällt gelbes, flockiges Arsensulfür AsS^3.

$AsO^3 + 3HS = AsS^3 + 3HO$.

Gelindes Erwärmen befördert die Ausscheidung. In Schwefelammonium ist es leicht löslich, ebenso in Ammoniak und in kohlensaurem Ammoniak.

Alkalien und kohlensaure Alkalien bewirken keine Fällung.

2. Salpetersaures Silberoxyd (man neutralisire mit einigen Tropfen Ammoniak): gelbes arsenigsaures Silberoxyd, $3AgO. AsO^3$.

$3NaO. AsO^3 + 3AgO\ NO^5 = 3AgO. AsO^3 + 3NaO\ NO^5$.

In Ammoniak und in Salpetersäure ist es leicht löslich.

b) Arseniksäure AsO^5.

Man gebrauche die Auflösung des arseniksauren Natrons.

1. Schwefelwasserstoff fällt gelbes flockiges Arsensulfid AsS^5.

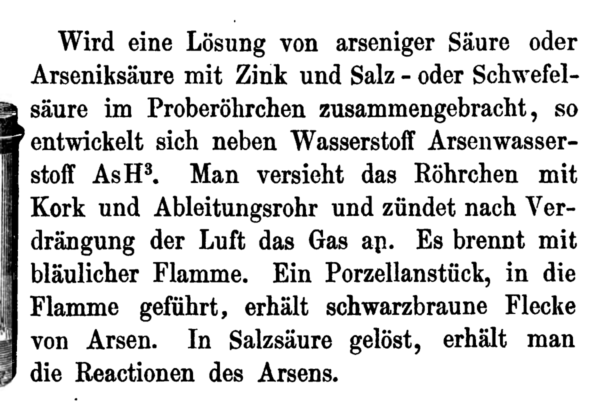
$AsO^5 + 5HS = AsS^5 + 5HO$.

Der Niederschlag ist in der Kälte unbedeutend, erfolgt aber vollständig bei längerem gelinden Erwärmen auf 60 bis 70° In Schwefelammonium, Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak ist er leicht auflöslich.

2. Salpetersaures Silberoxyd: rothbraunes arseniksaures Silberoxyd $3AgO. AsO^5$.

$3NaO. AsO^5 + 3AgO\ NO^5 = 3AgO. AsO^5 + 3NaO\ NO^5$.

Es ist leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure.



Wird eine Lösung von arseniger Säure oder Arseniksäure mit Zink und Salz- oder Schwefelsäure im Proberöhrchen zusammengebracht, so entwickelt sich neben Wasserstoff Arsenwasserstoff AsH^3. Man versieht das Röhrchen mit Kork und Ableitungsrohr und zündet nach Verdrängung der Luft das Gas an. Es brennt mit bläulicher Flamme. Ein Porzellanstück, in die Flamme geführt, erhält schwarzbraune Flecke von Arsen. In Salzsäure gelöst, erhält man die Reactionen des Arsens.

Eine Arsenikverbindung für sich oder mit Soda auf der Kohle erhitzt, giebt einen eigenthümlichen knoblauchartigen Geruch und weissen Rauch. Im Probirröhrchen mit einigen Kohlesplittern erhitzt, erhält man einen glänzenden Metallspiegel.

2. *Antimonoxyd, SbO^3.*

Man gebrauche Antimonchlorür $SbCl^3$.

1. Schwefelwasserstoff fällt rothes, flockiges Schwefelantimon SbS^3.

$$SbCl^3 + 3HS = SbS^3 + 3HCl.$$

In Schwefelammonium leicht löslich, in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak so gut wie unlöslich.

2. Natron: weisses Antimonoxyd, SbO^3, im grossen Ueberschuss löslich.

$$SbCl^3 + 3NaO\,HO = SbO^3 + 3HO + 3NaCl.$$

Ammoniak ebenfalls, im Ueberschuss unlöslich.

3. Kohlensaures Natron (kohlensaures Ammoniak): weisses Antimonoxyd.

4. Salpetersaures Silberoxyd: schwarzer Niederschlag. Es findet Reduction des Silberoxyds statt, gleichzeitig fällt aber viel Chlorsilber Man nimmt am besten zu dieser Reaction in Natron gelöstes Antimonoxyd und fügt dann Salpetersäure zu, um das Silberoxyd zu lösen.

Auch die Antimonlösungen geben mit Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure Antimonwasserstoff; dieses verbrennt mit grünlicher Flamme und giebt schwarze Flecken auf Porzellan. Die Lösung dieser Flecke in Salz- und Salpetersäure kann auf Antimon geprüft werden.

In der Lösung des Antimonoxyds in Salzsäure entsteht durch Wasser ein Niederschlag von Antimonoxydchlorid (Algarothpulver); überschüssige Säure löst ihn wieder auf.

Antimonverbindungen geben auf der Kohle für sich oder mit kohlensaurem Natron erhitzt, ein sprödes Metallkorn, weissen Rauch und Beschlag, ohne Geruch.

3. *Zinn, Sn.*

a) Zinnoxydul, Sn O.

Man gebrauche die Zinnchlorür-Lösung.

1. Schwefelwasserstoff fällt braunes Zinnsulfür Sn S.
Sn Cl + HS = SnS + HCl.

In gewöhnlichem gelbem Schwefelammonium ist es leicht löslich. Es nimmt noch einmal so viel Schwefel auf und kann durch Säuren als SnS^2 (gelb) wieder niedergeschlagen werden. In kohlensaurem Ammoniak unlöslich.

2. Natron: weisses Zinnoxydulhydrat, SnO HO, im Ueberschuss löslich.
Sn Cl + NaO HO = SnO HO + Na Cl.

Ammoniak fällt ebenfalls, ohne im Ueberschuss zu lösen.

3. Kohlensaures Natron (kohlensaures Ammoniak): Zinnoxydulhydrat.

b) Zinnoxyd, SnO^2.

Man gebrauche Zinnchlorid-Lösung.

1. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid SnS^2, in Schwefelammonium leicht löslich, in Ammoniak schwer löslich, in kohlensaurem Ammoniak unlöslich.
$Sn\ Cl^2 + 2HS = Sn\ S^2 + 2HCl$.

2. Natron: weisses Zinnoxydhydrat, SnO^2 HO, im Ueberschuss löslich.
$Sn\ Cl^2 + 2NaO\ HO = SnO^2\ HO + HO + 2NaCl$.

Ammoniak: ebenso, im Ueberschuss wenig löslich.

3. Kohlensaures Natron (kohlensaures Ammoniak): Zinnoxydhydrat, kaum löslich im Ueberschuss.

Eine Zinnverbindung mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von Cyankalium auf der Kohle zusammengeschmolzen, giebt ein ductiles weisses Zinnkorn und einen schwachen weissen Beschlag.

Uebersicht.

Es werden gefällt oder nicht gefällt durch:		Arsenige Säure	Arseniksäure	Antimonoxyd	Zinnoxydul	Zinnoxyd
Schwefelwasserstoff		+	+	+	+	+
Natron	im Ueberschuss	0	0	+?	+?	+?
Ammoniak	im Ueberschuss	0	0	+	+	+
Kohlensaures Natron	im Ueberschuss	0	0	+	+	+
Kohlensaures Ammoniak	im Ueberschuss	0	0	+	+	+
Salpetersaures Silberoxyd		+ gelb	+ rothbraun	+ schwarz		

Ueber die Trennung der Körper dieser Gruppe vergleiche Tab. III.

II.

Die Metalloide.

Schwefel.
Chlor. Brom. Jod. Fluor.
Stickstoff. Phosphor.
Silicium. Bor.
Kohlenstoff.

1. Schwefelsäure, SO^3.

Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze geben folgende Reactionen:

1. Chlorbaryum bewirkt einen weissen pulverigen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, $BaO\,SO^3$, in Wasser und Säuren ganz unlöslich.

$HO\,SO^3 + Ba\,Cl = BaO\,SO^3 + HCl$.

2. Chlorcalcium fällt in nicht zu verdünnten Auflösungen weissen schwefelsauren Kalk, $CaO\ SO^3 + 2HO$, in vielem Wasser löslich.

$HO\ SO^3 + Ca\ Cl + 2HO = CaO\ SO^3.\ 2HO + Ca\ Cl.$

3. Essigsaures Bleioxyd: weisses schwefelsaures Bleioxyd, $PbO\ SO^3$, wird mit Schwefelwasserstoff schwarz.

$HO\ SO^3 + PbO\ \bar{A}c = PbO\ SO^3 + HO.\ \bar{A}c.$

2. Schweflige Säure, SO^2.

Reactionen der wässerigen schwefligen Säure oder der Auflösung eines schwefligsauren Alkalis.

1. Chlorbaryum schlägt weissen pulverigen schwefligsauren Baryt, $BaO\ SO^2$, nieder.

$NaO.\ SO^2 + Bu\ Cl = BuO\ SO^2 + Na\ Cl.$

Von Salzsäure wird der Niederschlag unter Entwickelung von schwefliger Säure leicht gelöst.

2. Essigsaures Bleioxyd: weisses schwefligsaures Bleioxyd, $PbO\ SO^2$.

$NaO\ SO^2 + PbO\ \bar{A}c = PbO\ SO^2 + NaO\ \bar{A}c.$

Es wird von Salpetersäure unter Entwickelung von schwefliger Säure gelöst. Ein weisser Rückstand ist schwefelsaures Bleioxyd.

3. Salpetersaures Silberoxyd: weisses schwefligsaures Silberoxyd, $AgO\ SO^2$.

$NaO\ SO^2 + AgO\ NO^5 = AgO\ SO^2 + NaO\ NO^5.$

Beim Erwärmen tritt Reduction von Silber ein, daher Schwärzung: $AgO + SO^2 = Ag + SO^3$.

4. Wird eine schweflige Säure haltende Lösung mit Zink und Salzsäure erwärmt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung eines über das Röhrchen gehaltenen, mit essigsaurem Bleioxyd getränkten Papierchens.

Gleichzeitig findet Ausscheidung von gelbem Schwefel statt.

a) $3\ SO^2 + 2\ Zn = ZnO\ SO^2 + ZnO\ S^2O^2.$

b) $S^2O^2 + Zn + HCl = SO^2 + Zn\ Cl + HS$

c) $S^2O^2 + HCl \qquad = SO^2 + HCl + S.$

3. Unterschweflige Säure S^2O^2.

Reactionen der Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, $NaO\ S^2O^2$.

1. Chlorbaryum: weissen unterschwefligsauren Baryt, $BaO\ S^2O^2 + HO$, in vielem Wasser löslich.

$NaO\ S^2O^2 + Ba\ Cl + HO = BaO\ S^2O^2.\ HO + Na\ Cl.$

2. Essigsaures Bleioxyd: weisses unterschwefligsaures Bleioxyd, $PbO\ S^2\ O^2$.

$NaO\ S^2O^2 + PbO\ \bar{A}c = PbO\ S^2O^2 + NaO\ \bar{A}c.$

Beim Erwärmen entsteht schwarzes Schwefelblei:

$PbO\ S^2O^2 = PbS + SO^3.$

3. Salpetersaures Silberoxyd: weisses unterschwefligsaures Silberoxyd, $AgO\ S^2O^2$.

$NaO.\ S^2O^2 + AgO\ NO^5 = AgO\ S^2O^2 + NaO\ NO^5.$

Verwandelt sich allmählig in schwarzes Schwefelsilber.

$AgO\ S^2O^2 = AgS + SO^3.$

4. Die unterschweflige Säure kann in freiem Zustande nicht neben anderen stärkeren Säuren bestehen. Lösliche unterschwefligsaure Salze werden daher durch Hinzufügung von Salzsäure sogleich unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt:

$NaO\ S^2O^2 + HCl = NaCl + HO + S + SO^2.$

4. *Schwefelwasserstoff HS.*

1. Das Verhalten zu den Metalllösungen ist bekannt.

2. Man erkennt das Gas am besten am Geruch und an der Eigenschaft, ein mit Bleilösung getränktes Papier sogleich zu schwärzen.

3. Lösliche Schwefelmetalle (z. B. Schwefelammonium) geben in geringer Menge und in grosser Verdünnung mit Nitroprussidnatrium eine prachtvoll purpurfarbene Lösung.

Wird eine Schwefelverbindung, z. B. schwefelsaures Kali, mit schwefelfreier Soda auf der Kohle erhitzt und die geschmolzene Masse mit einem Tropfen Wasser befeuchtet auf blankes Silber gebracht, so entsteht ein schwarzer Fleck (Schwefelsilber).

5. *Chlorwasserstoffsäure HCl.*

Reactionen der Chlorwasserstoffsäure oder eines löslichen Chlormetalls, etwa Chlornatrium.

1. Salpetersaures Silberoxyd schlägt weisses, käsiges Chlorsilber, Ag Cl, nieder, unlöslich in Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Am Lichte wird es violett.

$HCl + AgO\ NO^5 = AgCl + HO\ NO^5$.

2. Essigsaures Bleioxyd in nicht zu verdünnten Lösungen: weisses krystallinisches Chlorblei, Pb Cl, in vielem Wasser löslich.

$HCl + PbO.\ \bar{A}c = PbCl + HO.\ \bar{A}c$.

3. Salpetersaures Quecksilberoxydul: weisses Quecksilberchlorür, $Hg^2\ Cl$, löslich in Königswasser zu Chlorid.

$HCl + Hg^2O\ NO^5 = Hg^2\ Cl + HO\ NO^5$.

4. Erwärmt man Salzsäure mit Braunstein $Mn\ O^2$ oder ein Chlormetall mit Braunstein und Schwefelsäure so tritt Entwickelung von gelblichgrünem, unangenehm riechendem Chlorgase ein. Lackmuspapier wird von demselben entfärbt.

$$2HCl + MnO^2 = Cl + Mn\ Cl + 2HO.$$

$$NaCl + MnO^2 + 2HO\ SO^3 = Cl + NaO\ SO^3 + MnO\ SO^3 + 2HO.$$

6. *Bromwasserstoffsäure HBr.*

Man gebrauche die Bromkaliumauflösung.

1. Salpetersaure Silberoxyd fällt hellgelbes käsiges Bromsilber AgBr.

$KBr + AgO\ NO^5 = AgBr + KO\ NO^5$.

Es ist unlöslich in Salpetersäure, schwerer löslich in Ammoniak als Chlorsilber.

2. Essigsaures Bleioxyd: weisses Bromblei Pb Br, in Wasser schwer löslich.

$KBr + PbO\ \bar{A}c = PbBr + KO\ \bar{A}c$.

3. Salpetersaures Quecksilberoxydul: gelblichweisses Quecksilberbromür $Hg^2\ Br$.

$KBr + Hg^2\ O\ NO^5 = Hg\ ^2Br + KO\ NO^5$.

4. Wird ein Brommetall (KBr) mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so entweicht äusserst unangenehm riechendes braunes Brom.

$KBr + MnO^2 + 2\,HO\,SO^3 = Br + KO\,SO^3 + MnO\,SO^3 + 2\,HO.$

Stärkekleister, auf ein Papierchen getragen und den Bromdämpfen ausgesetzt, wird feuergelb.

Auch durch Chlorwasser oder etwas rauchende Salpetersäure haltige Schwefelsäure kann man das Brom aus den löslichen Brommetallen leicht abscheiden.

$KBr + Cl = KCl + Br.$

$2\,KBr + NO^4 + 2\,HO\,SO^3 = 2\,Br + 2\,KO\,SO^3 + NO^2 + 2\,HO.$

7. *Jodwasserstoffsäure HJ.*

Man gebrauche die Jodkaliumauflösung.

1. Salpetersaures Silberoxyd fällt gelbes Jodsilber AgJ, unlöslich in Salpetersäure, fast unlöslich in Ammoniak.

$KJ + AgO\,NO^5 = AgJ + KO\,NO^5.$

2. Essigsaures Bleioxyd fällt gelbes Jodblei PbJ, löslich im Ueberschuss des Jodkaliums. In vielem Wasser ist es löslich.

$KJ + PbO.\bar{A}c = PbJ + KO\,\bar{A}c.$

3. Salpetersaures Quecksilberoxydul: grünlichgelbes Quecksilberjodür Hg^2J.

$KJ + Hg^2O\,NO^5 = Hg^2J + KO\,NO^5.$

4. Quecksilberchlorid: Schön hochrothes Quecksilberjodid HgJ, löslich im Ueberschuss des Jodkaliums und des Quecksilberchlorids.

$KJ + HgCl = HgJ + KCl.$

5. Wird ein Jodmetall (KJ) mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, so erhält man violette Joddämpfe, welche Stärkekleister bläuen.

$KJ + MnO^2 + 2\,HO\,SO^3 = J + KO\,SO^3 + MnO\,SO^3 + 2\,HO.$

Auch durch Chlorwasser oder rauchende Salpetersäure kann das Jod leicht ausgeschieden werden.

$KJ + Cl = KCl + J.$

$2\ KJ + NO^4 + 2\ HO\ SO^3 = 2\ J + 2\ KO.SO^3 + NO + 2\ HO.$

Löst man einen Krystall von Jodkalium im Proberöhrchen in Wasser, fügt Stärkekleister hinzu und lässt aus einer Flasche mit rauchender Salpetersäure etwas braunen Dampf in das Proberöhrchen gelangen, so wird die Flüssigkeit da, wo der Dampf sie trifft, blau.

8. *Fluorwasserstoffsäure HF.*

Man gebrauche die wässrige Fluorwasserstoffsäure.

1. Chlorcalcium erzeugt einen weissen, durchscheinenden Niederschlag von Fluorcalcium CaF. Kaum löslich in Salz- oder Salpetersäure.

$HF + CaCl = CaF + HCl.$

2. Essigsaures Bleioxyd: weisses Fluorblei PbF, löslich in Salpetersäure.

$HF + PbO\ \bar{A}c = PbF + HO\ \bar{A}c.$

Salpetersaures Silberoxyd fällt die Fluorwasserstoffsäure nicht.

3. Fluorwasserstoffsäure ätzt das Glas.

$2\ HF + SiO^2 = SiF^2 + 2\ HO.$

Man nimmt etwas feinpulverisirten Flussspath, vermischt mit concentrirter Schwefelsäure, so dass ein Brei entsteht, im Platintiegel, erwärmt gelinde, deckt ein Uhrglas darüber, welches auf der unteren Seite mit Wachs überzogen ist, zeichnet einige Schriftzüge in das Wachs und lässt das Glas eine Zeit lang auf dem Tiegel liegen.

Nach Entfernung des Wachses erscheinen die Schriftzüge später geätzt.

9. *Chlorsäure Cl O⁵.*

Man gebrauche das chlorsaure Kali $KO\ ClO^5$.

1. Erwärmt man die Lösung mit Salzsäure, so tritt lebhafte Entwicklung von Chlor ein.

$KO\ ClO^5 + 6\ HCl = KCl + 6\ HO + 6\ Cl.$

Hierauf beruht die oxydirende Wirkung des chlorsauren Kalis; z. B. Schweflige Säure, Chlor, Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoff,

$$SO^2 + Cl + HO = SO^3 \quad HCl$$

2. Bringt man zu einigen Körnchen chlorsaurem Kali im Proberöhrchen ein Paar Tropfen conc. Schwefelsäure, so bräunt sich die Masse, während sich gleichzeitig ein grüngelbes Gas, Unterchlorsäure ClO^4, entwickelt und gewöhnlich Explosion eintritt. Man nehme daher zu dem Versuche äusserst wenig und halte das Röhrchen etwas entfernt.

$$3\,KO\,ClO^5 + 4\,HO\,SO^3 = 2\,ClO^4 + KO\,ClO^7 + 2\,KO\,SO^3 + 2\,HO\,SO^3 + 2\,HO.$$

3. Ein chlorsaures Salz verpufft beim Erhitzen auf der Kohle, indem letztere auf Kosten des Sauerstoffs der Chlorsäure sich oxydirt.

10. *Unterchlorige Säure ClO.*

Man gebrauche die Auflösung des unterchlorigsauren Natrons $NaO\,ClO$.

1. Mit Salzsäure tritt wie bei der Chlorsäure Entwicklung von Chlor ein:

$$NaO\,ClO + 2\,HCl = NaCl + 2\,HO + 2\,Cl.$$

2. Lösungen der unterchlorigen Säuren wirken oxydirend.

Vermischt man die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes mit einem löslichen Manganoxydul- oder Bleisalz, so tritt Ausscheidung von braunem Superoxyd ein:

$$NaO\,ClO + 2\,MnO = NaCl + 2\,MnO^2.$$
$$NaO\,ClO + 2\,PbO = NaCl + 2\,PbO^2.$$

3. Die unterchlorigsauren Salze wirken bleichend auf organische Stoffe, weil die unterchlorige Säure so leicht in $Cl + O$, welche oxydirend wirken, zerfällt.

Lackmuspapier wird, in die Lösung eines unterchlorigsauren Salzes getaucht, entfärbt.

11. *Jodsäure JO^5.*

Man gebrauche die Auflösung des jodsauren Kalis.

1. Wie das chlorsaure Kali kann das jodsaure Salz oxydirend wirken. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt sich Chlor und Chlorjod:

$KO\ JO^5 + 6\ HCl = KCl + 6\ HO + JCl + 4\ Cl.$

2. Salpetersaures Silberoxyd fällt weisses jodsaures Silberoxyd, $AgO\ JO^5$, wenig löslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

$KO\ JO^5 + AgO\ NO^5 = AgO\ JO^5 + KO\ NO^5.$

Fügt man schweflige Säure zur ammoniakalischen Lösung, so tritt unter Reduction der Jodsäure langsame Ausscheidung von Jodsilber ein:

$AgO\ JO^5 + 6\ SO^2 = AgJ + 6\ SO^3.$

3. Schwefelwasserstoff: unter röthlicher Färbung (J) gelbe Fällung von Schwefel:

$JO^5 + 5\ HS = 5\ HO + 5\ S + J.$

Beim Ueberschuss verschwindet die rothe Färbung:

$JO^5 + 6\ HS = 5\ HO + HJ + 6\ S.$

4. Fügt man zur Lösung von neutralem, reinem Jodkalium einige Tropfen jodsaure Kalilösung, so tritt natürlich keine Veränderung ein, auf Zusatz von Säuren, selbst einer schwachen Säure, wie Essigsäure, sogleich braune Färbung (Ausscheidung von Jod; mit Stärkekleister blau).

$5\ KJ + KO\ JO^5 + 6\ \bar{A}c = 6\ KO\ \bar{A}c + 6\ J.$

5. Jodsaure Salze verpuffen schwach auf der Kohle.

12. *Salpetersäure* NO^5.

Man gebrauche die Lösung des salpetersauren Kalis $KO\ NO^5$.

1. Die Auflösung wird mit Schwefelsäure versetzt, ein paar Tropfen verdünnte Indigolösung hinzugefügt bis zur deutlich blauen Färbung und erwärmt: die blaue Farbe verschwindet und macht einer gelblichen Platz (Oxydation des Indigblau's).

2. Zu der mit Schwefelsäure versetzten Auflösung fügt man einen Krystall von Eisenvitriol und erwärmt ohne das Proberöhrchen zu schütteln: es bildet sich eine braune Schicht um den Krystall.

Die Salpetersäure oxydirt nämlich einen Theil des Eisenoxyduls.

Oder:

$6\ FeO\ SO^3 + NO^5 = 3\ Fe^2\ O^3.6\ SO^3 + NO^2$

Stickoxyd NO^2 wird von Eisenvitriol mit brauner Farbe gelöst.

Beim Erwärmen verschwindet die braune Färbung, Stickoxyd entweicht.

3. Einige Krystalle von salpetersaurem Kali werden mit Kupferdrehspänen gemengt und etwas conc. Schwefelsäure hinzugemischt. Beim Erwärmen entweichen rothe Dämpfe von salpetriger Säure (Untersalpetersäure), indem Sauerstoff der Salpetersäure das Kupfer oxydirt.

$$3\,Cu + 4\,HO\,NO^5 = 3\,CuO\,NO^5 + NO^2 + 4\,HO.$$

4. Salpetersaure Salze verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle.

Zusatz.

Salpetrige Säure NO^3. Ein salpetrigsaures Salz giebt beim Uebergiessen mit Schwefelsäure sogleich rothe Dämpfe.

$$KO\,NO^3 + HO.SO^3 = HO.NO^3 + KO\,SO^3.$$

$$NO^3 + O = NO^4.$$

13. *Phosphorsäure* PO^5.

Man gebrauche die Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons

$$\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 24\,HO.$$

1. Schwefelsaure Magnesia fällt weisse phosphorsaure Magnesia $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 14\,HO.$

$$\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 2\,MgO\,SO^3 + 14\,HO$$

$$= \left(\left.\begin{matrix}2\,MgO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 14\,HO\right) + 2\,NaO\,SO^3.$$

Bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak: $\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH^4O\end{matrix}\right\}PO^5 + 12\,HO$, weiss, krystallinisch oder flockig.

$$\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 2\,MgO\,SO^3 + NH^3 + 12\,NO$$

$$= \left(\left.\begin{matrix}2\,MgO\\NH^4O\end{matrix}\right\}PO^5 + 12\,HO\right) + 2\,NaO\,SO^3$$

In ammoniakhaltigem Wasser ist der Niederschlag ganz unlöslich, in Säuren, auch in Essigsäure, leicht löslich.

2. Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlorstrontium fällen ebenfalls. S. bei diesen.

3. Salpetersaures Silberoxyd: gelbes[1]) phosphorsaures Silberoxyd, $3\ AgO\ PO^5$, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}2\ NaO\\HO\end{matrix}\right\} PO^5 + 3\ AgO\ NO^5 = 3\ AgO\ PO^5 + 2\ NaO$$
$NO^5 + HO\ NO^5$.

4. Molybdänsaures Ammoniak, in salpetersaurer oder salzsaurer Lösung im Ueberschuss zu der ebenfalls sauren Phosphorsäure-Lösung gefügt, bewirkt einen intensiv gelben körnigen Niederschlag von phosphorsäurehaltigem, molybdänsaurem Ammoniak. Bei verdünnten Lösungen färbt sich die Flüssigkeit zuerst gelb, dann scheidet sich beim Kochen das gelbe Pulver aus.

5. Eisenchlorid: gelblichweisses phosphorsaures Eisenoxyd $Fe^2\ O^3 . 3\ PO^5$, wasserhaltig.

$$3\left(\left.\begin{matrix}2\ NaO\\HO\end{matrix}\right\} PO^5\right) + 2\ Fe^2\ Cl^3 = 2\ Fe^2\ O^3\ PO^5 + 3\ HO.$$
$PO^5 + 6\ Na\ Cl$.

In der Analyse fällt die Phosphorsäure häufig durch Schwefelammonium mit nieder, namentlich wenn alkalische Erden zugegen sind. Man hat sie dann in dem Niederschlage durch Kali zu suchen. Dieser wird in Salzsäure aufgelöst, mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, ein Ueberschuss von essigsaurem Natron hinzugefügt und wenn kein oder wenig Eisenoxyd zugegen ist, noch Eisenchlorid bis zur röthlichen Färbung, endlich gekocht. Die Reaction ist z. B.:

$$3\ Ca\ O . PO^5 + 2\ Fe^2\ Cl^3 + 6\ NaO . \bar{A}c = 6\ NaCl +$$
$$3\ CaO\ \bar{A}c + 2\ Fe^2\ O^3 + PO^5 + 3\ \bar{A}c.$$

Eine Lösung von essigsaurem Eisenoxyd zersetzt sich beim Kochen in Essigsäure, welche entweicht und Eisenoxyd, welches niederfällt. Ist Phosphorsäure zugegen, so fällt diese vollständig mit dem Eisenoxyd.

Man filtrirt. Das Filtrat (es muss wasserhell sein) enthält die alkalische Erde. Wird der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt und mit Schwefelammonium versetzt,

---

1) Die zwei- und einbasische Phosphorsäure fallen durch salpetersaures Silberoxyd weiss.

so fällt schwarzes Schwefeleisen, während die Phosphorsäure in der ammoniakalischen Lösung bleibt und in dieser direct durch schwefelsaure Magnesia nachgewiesen werden kann.

$$Fe^2 O^3 PO^5 + 3 NH^4S = 2 Fe S + S + 3NH^4O . PO^5$$

6. Wird ein phosphorsaures Salz am Platindraht angeschmolzen, mit einem Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet und mit dem Löthrohr behandelt, so färbt sich die Flamme vorübergehend bläulichgrün.

Viele phosphorsaure Salze, mit Kobaltsolution auf der Kohle erhitzt, werden blau.

14. *Kieselsäure* SiO^2.

1. Fast alle kieselsauren Salze sind in Wasser unlöslich und nur ein Theil wird durch Säuren zersetzt; alle anderen müssen aufgeschlossen werden (Tab. V).

Man nehme etwas fein pulverisirten Natrolith oder Kieselzinkerz und erwärme in der Porzellanschaale mit conc. Salzsäure. Die Kieselsäure wird dadurch in gelatinöser Form abgeschieden. Durch Abdampfen zur Trockne wird sie in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich.

2. Diese Kieselsäure löst sich in kohlensaurem Natron oder Aetznatron leicht auf. Aber schon durch Zusatz von Weingeist, von Ammoniak oder Ammoniaksalzen zur Lösung wird sie wieder gefällt.

3. Kieselsaure Verbindungen geben mit Phosphorsalz in der Perle ein farbloses Glas, in welchem Kieselsäure als sogenanntes Kieselskelett ausgeschieden ist.

15. *Kieselfluorwasserstoffsäure* $HF . SiF^2$.

(Wässrige Lösung.)

1. Ihr Verhalten gegen Kali- und Baryt-Lösungen. S. bei diesen.

2. Glas wird von den Dämpfen derselben, wie von der Fluorwasserstoffsäure stark angegriffen, unter Abscheidung von Kieselsäure.

$HF.SiF^2 = HF + SiF^2$
$2\,HF + SiO^2 = SiF^2 + 2\,HO$
$SiF^2 + 2\,HO = SiO^2 + 2\,HF$
$SiF^2 + HF = HF.SiF^2$

Beim Abdampfen der Säure tritt nämlich Zersetzung in HF + Si F² ein.

16. *Borsäure.*

Man gebrauche die concentrirte Auflösung von borsaurem Natron $NaO.2\,BO^3$.

1. Versetzt man die heisse gesättigte Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten die Borsäure in Blättchen aus.

2. Chlorbaryum fällt in vielem Wasser löslichen, weissen borsauren Baryt.

Wird eine Probe der Lösung mit etwas Schwefelsäure versetzt, und der zugegebene Weingeist in der Porzellanschaale angezündet, so ertheilt die Borsäure der Flamme einen schönen grünen Saum.

17. *Kohlensäure* CO^2.

1. Alle kohlensauren Salze, in Wasser lösliche oder unlösliche, geben beim Behandeln mit Säuren Kohlensäure aus unter Aufbrausen.

$CaO\,CO^2 + HCl = CO^2 + Ca\,Cl + HO.$

Man nehme einige Stückchen Marmor in das Proberöhrchen, verschliesse das Röhrchen mit einem Korke, durch welchen ein gebogenes Glasröhrchen hindurchgeht und bringe etwas Salzsäure hinzu. Die entwickelte Kohlensäure leitet man in ein Gläschen mit Kalkwasser. Es entsteht eine weisse Fällung: kohlensaurer Kalk. Nach längerem Einleiten verschwindet die Fällung, indem sich löslicher doppelt kohlensaurer Kalk bildet. Durch Erwärmen wird die Hälfte der Kohlensäure ausgetrieben und kohlensaurer Kalk wieder niedergeschlagen.

2. Die Kohlensäure ist nicht brennbar und besitzt einen sehr schwachen Geruch. Blaues Lackmuspapier wird nur wenig von ihr geröthet.

18. *Essigsäure* $C^4 H^4 O^4$.

(Wässrige Lösung.)

1. Sie ist flüchtig und riecht stechend sauer, doch etwas aromatisch. Brennt mit blauer Flamme.

2. Erwärmt man mit etwa gleichem Volum Schwefelsäure und Weingeist, so entweicht flüchtiger Essigäther:

$C^4 H^4 O^4 + C^4 H^6 O^2 + SO^3 \, 2 HO = C^4 H^3 (C^4 H^5) O^4 + SO^3 . 4 HO.$

3. Mit Eisenchlorid versetzt wird die Lösung blutroth, beim Erhitzen fällt Eisenoxyd.

19. *Oxalsäure.*

Krystallisirt: $C^2 O^3 + 3 HO$.

1. Sie zerfällt in der Hitze leicht in Kohlenoxyd und Kohlensäure.

$C^2 O^3 = CO + CO^2$

Diese Zerlegung kann am besten beobachtet werden, wenn man in einem Proberöhrchen Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Die entwickelte Kohlensäure prüft man mit Kalkwasser wie in voriger Nummer. Das Gas lässt sich entzünden und brennt mit blauer Flamme — Kohlenoxyd.

2. Ein lösliches oxalsaures Salz, etwa oxalsaures Ammoniak, wird sogleich, auch in verdünnter Lösung gefällt durch Chlorcalcium (überhaupt durch lösliche Kalksalze): Oxalsaurer Kalk $CaO \, C^2 O^3 + 2 HO$.

$NH^4O . C^2 O^3 + Ca Cl + 2 HO = CaO \, C^2 O^3 . 2 HO + NH^4Cl.$

Er ist weiss und pulverig, leicht löslich in Salz- und Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure (Unterschied von phosphorsaurem Kalk). Giebt beim Glühen kohlensauren Kalk.

Auch die anderen alkalischen Erden fallen in neutraler Lösung durch Oxalsäure, wenn die Lösung concentrirt ist.

Durch Schwefelammonium fällt der oxalsaure Kalk.

$$\underbrace{CaO \cdot C^2\ O^3}_{\text{in } HCl} + NH^4S = CaO\ C^2\ O^3 + NH^4Cl + HS$$

Sollte er mit anderen Körpern, welche gleichzeitig ausfallen, gemengt sein, z. B. mit Eisenoxyd und phosphorsauren alkalischen Erden, so kann, wie bei der Phosphorsäure angegeben worden, nachdem der Aetzkali-Niederschlag in Salzsäure gelöst ist, durch essigsaures Natron gefällt werden: Phosphorsäure, Eisenoxyd und oxalsaurer Kalk bleiben ungelöst. Nach dem Trocknen giebt die Masse mit Schwefelsäure die Reaction auf Oxalsäure.

20. *Weinsäure.*

Krystallisirt: $C^8\ H^4\ O^{10} \cdot 2\ HO$.

Concentrirte Auflösung.

1. Versetzt man ein lösliches Kalisalz (Chlorkalium) mit Weinsäurelösung im Ueberschuss, so entsteht ein Niederschlag von saurem weinsaurem Kali (s. bei Kali).

2. Ein neutrales weinsaures Alkali (Weinsäurelösung mit Natron neutralisirt) giebt mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag: weinsaurer Kalk. $2\ CaO \cdot C^8\ H^4\ O^{10} + 8\ HO$.

$2\ NaO \cdot C^8\ H^4\ O^{10} + 2\ CaCl + 8\ HO =$

$2\ CaO \cdot C^8\ H^4\ O^{10} \cdot 8\ HO + 2\ NaCl$.

Löslich in kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge (Unterschied von oxalsaurem Kalk).

Auch Kalkwasser fällt die neutrale Weinsäurelösung.

3. Ein kleiner Krystall auf dem Platinblech erhitzt schwärzt sich unter Zersetzung und Verbreitung eines unangenehmen Geruches nach verbranntem Zucker.

21. *Cyanwasserstoffsäure* $HCy = HC^2N$.

Reactionen der Cyankaliumlösung.

1. Mit Salzsäure versetzt, entwickelt die Lösung den charakteristischen Geruch der Blausäure.

$KCy + HCl = HCy + KCl$.

2. Salpetersaures Silberoxyd: Cyansilber $AgCy$.
$KCy + AgO\,NO^5 = AgCy + KO\,NO^5$.
Weisser käsiger Niederschlag, löslich in überschüssigem Cyankalium und in Ammoniak. In verdünnter Salpetersäure ist er unlöslich, concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Entwickelung von Blausäure.

3. Werden einige Tropfen Cyankaliumlösung mit Kali und einer Eisenoxyduloxydlösung (etwa mit Eisenchlorid versetzte Eisenvitriollösung), wodurch ein schmutziggrüner Niederschlag entsteht, vermischt, das freie Alkali mit Salzsäure abgestumpft und das gefällte Eisenoxyduloxyd gelöst, so bleibt ein blauer Niederschlag (Berlinerblau).
$3\,KCy + Fe\,O\,SO^3 = 3\,FeCy + KO\,SO^3$.
$3\,KCy + Fe^2\,O^3 . 3\,SO^3 = Fe^2\,Cy^3 + 3\,KO\,SO^3$.
$3\,FeCy \quad Fe^2\,Cy^3$ oder $Cy^6\,Fe^2 . 3\,Fe$ (s. u).

4. Wird eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium und Ammoniak erwärmt bis sie ganz farblos geworden (Bildung von Schwefelcyanammonium), — $KCy + NH^4S, . HS . S^2 = KCy\,S^2 + NH^4S . HS$ — mit Salzsäure eben angesäuert und Eisenchlorid zugefügt, so entsteht eine schön blutrothe Färbung.

22. 23. *Ferrocyanwasserstoffsäure* $Cy^3\,Fe . H^2$ und *Ferridcyanwasserstoffsäure* $Cy^6\,Fe^2 . H^3$.

Reactionen der Auflösungen von Ferrocyankalium $Cy^3\,Fe . K^2 + 3\,HO$ und Ferridcyankalium $Cy^6\,Fe^2 . K^3$.

1. Mit Eisensalzen.

a. Ferrocyankalium giebt mit Eisenoxydsalzen (man nehme Eisenchlorid) einen blauen Niederschlag (Berliner Blau).
$3\,(Cy^3\,Fe . K^2) + 2\,Fe^2\,Cl^3 = 6\,KCl + (Cy^3\,Fe)^3 . Fe^4$.
(Mit Eisenoxydul-Lösung weisse Fällung, an der Luft blau werdend.)

b. Ferridcyankalium giebt mit Eisenoxydul-Salzen (man nehme schwefelsaures Eisenoxydul) einen blauen Niederschlag (Pariser oder Englisch Blau).
$Cy^6\,Fe^2 . K^3 + 3\,FeO\,SO^3 + 3\,KO\,SO^3 + Cy^6\,Fe^2 . Fe^3$.
(Mit Eisenoxydlösung entsteht eine grüngefärbte Lösung.)

2. Mit salpetersaurem Silberoxyd.

a. $Cy^3 Fe . K^2 + 2 AgO NO^5 = 2 KO NO^5 + Cy^3 Fe . Ag^2$, Ferrocyansilber, weiss, unlöslich in Salpetersäure und in Ammoniak (Unterschied von Cyansilber).

b. $Cy^6 Fe^2 . K^3 + 3 AgO NO^5 = 3 KO NO^5 + Cy^6 Fe^2 . Ag^3$ Ferridcyansilber, röthlich, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

3. Wird Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium stark erhitzt, so kann aus dem kohligen Rückstande mit Wasser Cyankalium, mit Salzsäure darauf Eisen ausgezogen werden. (Man stelle die Reactionen an.)

Aufgaben

zur

Erlernung der qualitativen Untersuchung.

1. Kohlensaures Natron.
2. Chlornatrium.
3. Chlorkalium.
4. Chlorammonium.
5. Schwefelsaures Natron.
6. Schwefelsaures Kali.
7. Salpetersaures Kali.
8. Salpetersaures Natron.
9. Phosphorsaures Natron.
10. Borsaures Natron.
11. Kohlensaurer Kalk.
12. Kohlensaure Magnesia.
13. Kohlensaure Kalk-Magnesia.
14. Chlorbaryum.
15. Chlorstrontium.
16. Schwefelsaurer Kalk.
17. Schwefelsaurer Baryt.
18. Alaun.
19. Saures chromsaures Kali.
20. Schwefeleisen.
21. Schwefelsaure Magnesia.
22. Schwefelsaures Eisenoxydul.
23. Schwefelsaures Mangan-oxydul.
24. Schwefelsaures Zinkoxyd.
25. Schwefelsaures Nickeloxydul.
26. Salpetersaures Kobaltoxydul.
27. Braunstein.
28. Bleisuperoxyd.
29. Salpetersaures Bleioxyd.
30. Schwefelsaures Kupferoxyd.
31. Salpetersaures Quecksilber-oxydul.
32. Quecksilberchlorid.
33. Arsenige Säure.
34. Antimon.
35. Wismuth.
36. Zinn.
37. Werksilber.
38. Chlorsaures Kali.
39. Bromkalium.
40. Jodkalium.
41. Cyankalium.
42. Fluorcalcium.
43. Natrolith.
44. Essigsaures Natron.
45. Oxalsäure.
46. Weinsäure.
47. Ferrocyankalium.
48. Ferridcyankalium.

Kohlensaures Natron (Soda).

$NaO\,CO^2 + 10\,HO.$

Die grösseren Krystalle der Soda pflegen äusserlich verwittert zu sein.

Beim Erhitzen in der Glasröhre entweicht Wasser.

An dem Platindraht angeschmolzen, wird die Löthrohrflamme intensiv gelb gefärbt.

Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Mit Salzsäure erfolgt Aufbrausen.

Aus der Lösung fällt antimonsaures Kali einen weissen, schwerlöslichen Niederschlag von metaantimonsaurem Natron.

Kieselfluorwasserstoffsäure bewirkt in concentrirter oder weingeistiger Lösung einen gelatinösen Niederschlag von Kieselfluornatrium.

2. *Chlornatrium.*

$NaCl.$

Krystallisirt in Würfeln. Verknistert beim Erhitzen in der Glasröhre.

Am Platindraht in die Löthrohrflamme geführt, färbt es dieselbe intensiv gelb. Wird eine Probe mit Weingeist übergossen, so brennt dieser mit gelb gesäumter Flamme. Die wässrige Lösung ist neutral.

Salpetersaures Silberoxyd fällt weisses käsiges Chlorsilber, in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich. Schwärzt sich am Licht.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: weisses Quecksilberchlorür, in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Ammoniak färbt dasselbe schwarz.

Essigsaures Bleioxyd: weisses krystallinisches Chlorblei, in Wasser beinahe unlöslich, wird von Ammoniak nicht aufgenommen.

Reactionen auf Natron wie in 1.

3. *Chlorkalium.*

KCl.

Das Salz krystallisirt in Würfeln. Schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre.

An dem Platindraht in die innere Löthrohrflamme geführt, färbt es die Flamme violett.

Wird eine Probe mit Weingeist übergossen und dieser angezündet, so brennt die Flamme mit violettem Saume.

In Wasser leicht löslich.

Weinsäure fällt aus der gesättigten Lösung saures weinsaures Kali (Weinstein) als weissen, krystallinischen, pulverigen Niederschlag, löslich in Alkalien.

In der Lösung bleibt freie Schwefelsäure.

Platinchlorid fällt gelbes krystallinisches Chlorkalium-Platinchlorid, selbst aus verdünnter Lösung.

Reactionen auf Chlor wie in 2.

4. *Chlorammonium (Salmiak).*

$NH^4 Cl$.

Krystallisirt aus wässriger Lösung in federartig aneinander gereihten Octaëdern. Sublimirter Salmiak erscheint strahlig, zäh und biegsam.

Verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Verbreitung weisser Dämpfe.

Ertheilt der Flamme eine schwach violette Farbe. Im Proberöhrchen mit Kalk oder einer starken alkalischen Base zusammen erhitzt, wird Ammoniak frei, erkennbar am Geruch, durch die Bläuung des darüber gehaltenen rothen Lackmuspapieres, sowie an der Schwärzung des mit einem Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkten Papiers, wenn man es über das Röhrchen hält. Bringt man einen mit Säure befeuchteten Glasstab in die Ammoniakatmosphäre, so entstehen weisse Nebel.

Aus der wässrigen Lösung fällt Weinsäure weisses krystallinisches saures weinsaures Ammoniak, in Alkalien löslich.

Platinchlorid: gelbes körniges Chlorammoniumplatinchlorid, sehr schwer löslich in Wasser.

Reactionen auf Chlor wie in 2.

5. *Schwefelsaures Natron (Glaubersalz).*

$$NaO\ SO^3 + 10\ HO.$$

Säulenförmige, gestreifte, kühlend und bitter schmeckende Krystalle.

Sie verlieren beim Erhitzen in der Glasröhre Wasser.

Geben am Platindraht die Natronreaction.

Wird das Salz auf der Kohle mit dem Löthrohr behandelt, entsteht Schwefelnatrium; die von der Kohle genommene befeuchtete Schlacke schwärzt das Silber (Bildung von Schwefelsilber).

Die neutrale Lösung giebt die Reactionen auf Schwefelsäure und Natron.

Chlorbaryum fällt weissen pulverigen, schwefelsauren Baryt, in allen Säuren unlöslich.

Essigsaures Bleioxyd fällt weisses pulveriges schwefelsaures Bleioxyd, in Säuren unlöslich; wird mit Schwefelwasserstoff schwarz.

6. *Schwefelsaures Kali.*

$$KO\ SO^3.$$

Kleine farblose luftbeständige, gewöhnlich säulenförmige Krystalle.

Sie verknistern beim Erhitzen in der Glasröhre ohne zu schmelzen. Geben am Platindraht die Reaction der Kalis.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr wird das Salz zu Schwefelkalium reducirt und schwärzt dann befeuchtetes Silber.

Prüfungen auf Kali 3, Schwefelsäure 5.

7. *Salpetersaures Kali (Kali-Salpeter).*

$$KO\ NO^5.$$

Krystallisirt in langen gestreiften säulenförmigen Krystallen von kühlendem, etwas bitterem Geschmack. Schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre.

Beim Behandeln mit dem Löthrohr auf der Kohle verpufft es; der Rückstand reagirt alkalisch (kohlensaures Kali), giebt am Platindraht die Kalireaction.

Entwickelt beim Erwärmen mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure rothe Dämpfe.

Noch leichter tritt die Entwickelung rother Dämpfe ein, wenn man dem mit Schwefelsäure versetzten Salpeter etwas Kupferspähne zufügt und erwärmt. Die frei gewordene Salpetersäure oxydirt das Kupfer, dabei entsteht Stickoxyd.

Die Lösung des Salpeters reagirt neutral.

Wird ein Tropfen schwacher Indigolösung zu der mit Schwefelsäure versetzten Salpetersolution gemischt, so verschwindet die blaue Farbe, namentlich in der Wärme. Fügt man zur Lösung des salpetersauren Kali's, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt worden, einen kleinen Krystall von Eisenvitriol und erwärmt gelinde, ohne das Probirröhrchen zu bewegen, so entsteht um den Krystall eine braunrothe Schicht. Reactionen auf Kali: 3.

8. *Schwefelsaures Natron (Natron-Salpeter, Chili-Salpeter).*

$$NaO\ NO^5.$$

Ist im Gegensatz zu dem vorigen körnig (rhomboëdrisch); wird an der Luft feucht. Schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre.

Verpufft auf der Kohle vor dem Löthrohr. Der Rückstand reagirt alkalisch (kohlensaures Natron).

Giebt am Platindraht die Natron-Reaction.

Prüfungen auf Salpetersäure: 7. Prüfungen auf Natron: 1.

9. *Phosphorsaures Natron.*

$$2NaO.\ HO.\ PO^5 + 24HO.$$

Die kurzsäulenförmigen, rhombischen Krystalle verwittern leicht (werden weiss und undurchsichtig).

Beim Erhitzen in der Röhre verlieren sie Wasser.

Mit dem Löthrohr kann eine klare Perle erblasen werden.

Die Natronreaction ist durch die Phosphorsäure verdeckt.

Die wässerige Lösung ist etwas alkalisch.

Daraus fällt: Chlorbaryum und Chlorcalcium weissen, in Salz- und Salpetersäure leicht löslichen phosphorsauren Baryt und Kalk.

Schwefelsaure Magnesia mit Salmiak vermischt, weisse phosphorsaure Ammoniakmagnesia.

Salpetersaures Silberoxyd gelbes, in Ammoniak und Salpetersäure lösliches phosphorsaures Silberoxyd.

Essigsaures Bleioxyd fällt weisses phosphorsaures Bleioxyd, in Salpetersäure löslich.

10. *Borsaures Natron (Borax).*

$$NaO.\ 2BO^3 + 10HO.$$

Krystallisirt rhombisch.

Verliert beim Erhitzen in der Glasröhre Wasser.

Auf der Kohle oder am Platindraht mit dem Löthrohr behandelt bläht sich das Salz zuerst auf und schmilzt nachher zu einem klaren durchsichtigen Glase.

Natronreaction mit dem Löthrohr ist verdeckt.

Uebergiesst man eine Probe mit etwas Schwefelsäure und Weingeist und entzündet den letzteren, so färbt die Borsäure die Flamme grün.

Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch.

Schwefelsäure oder Salzsäure scheiden aus der heissen gesättigten Lösung während des Erkaltens krystallinische Borsäure ab.

Chlorbaryum fällt weissen borsauren Baryt, in vielem Wasser löslich.

Salpetersaures Silberoxyd fällt je nach der Concentration der Lösung dunkelgraues Silberoxyd oder weisses borsaures Silberoxyd oder gar nicht.

11. *Kohlensaurer Kalk (Marmor, Kalkspath, Arragonit).*

$$CaO\ CO^2.$$

Rhomboëdrisch als Kalkspath und rhombisch als Arragonit, häufig dicht und körnig. Weiss, gelb bis braun. Durchsichtiger Kalkspath wird beim Erhitzen undurchsichtig, Arragonit zerfällt dabei in kleine Rhomboëder.

Vor dem Löthrohr erhitzt entweicht Kohlensäure, daher alkalische Reaction des Rückstandes. In Wasser unlöslich.

Von stärkeren Säuren wird der kohlensaure Kalk gelöst, die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen. Sie ist durch Einleiten in Kalkwasser nachzuweisen, welches dadurch weiss gefällt wird.

Aus der durch möglichst geringen Ueberschuss einer Säure, etwa Salzsäure erfolgten Auflösung fällt:

Kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Natron weissen in Säuren leicht löslichen kohlensauren Kalk.

Kali und Natron*), wenn kohlensäurefrei aus concentrirten Lösungen weisses Kalkhydrat, in vielem Wasser löslich.

Schwefelsäure fällt aus concentrirter Lösung weissen schwefelsauren Kalk, in vielem Wasser löslich. Salzsäure vermehrt die Löslichkeit.

Phosphorsaures Natron: weissen phosphorsauren Kalk in Säuren löslich, durch Ammoniak wieder fällbar.

Oxalsaures Ammoniak fällt weissen oxalsauren Kalk, in Salzsäure und Salpetersäure löslich, in Essigsäure unlöslich. (Unterschied von phosphorsaurem Kalk.)

Aus der sauren Lösung wird das Salz durch Ammoniak wieder gefällt.

12. *Magnesia alba.*

$$4MgO\ CO^2 + MgO\ HO + 4(5)HO.$$

Weiss, voluminös, pulverig. Verliert beim Erhitzen Wasser und Kohlensäure.

Beim Erhitzen auf der Kohle vor dem Löthrohr leuchtet sie schön hell, Kohlensäure und Wasser entweichen (gebrannte Magnesia). Die Magnesia alba verliert beim Uebergiessen mit einer stärkeren Säure ihre Kohlensäure.

Aus dieser Lösung fällt durch kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak: weisses kohlensaures Salz (Magnesia alba). Ammoniaksalze (Salmiak) verhindern die Fällung der Magnesia durch Alkalien und lösen das Gefällte wieder auf.

Natron weisses Magnesiahydrat, in Wasser beinahe unlöslich.

Ammoniak fällt ebenfalls weiss. (Fällung nur zur Hälfte.)

*) Ist in der Folge Natron als Reagens aufgeführt, so ist immer Kali oder Natron gemeint.

Phosphorsaures Natron sowohl für sich als bei Gegenwart von Ammoniak, weisse phosphorsaure Magnesia oder phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

13. *Dolomit.*

$$MgO\ CO^2 + CaO\ CO^2.$$

(Kohlensaure Kalkmagnesia in variablem Verhältniss.)

Dem kohlensauren Kalk (Kalkspath, Marmor, dichtem Kalkstein) ähnlich.

Entlässt die Kohlensäure beim Erblasen vor dem Löthrohr auf der Kohle und giebt einen alkalisch reagirenden Rückstand. In Wasser unverändert. Von stärkeren Säuren wird der Körper gelöst, die Kohlensäure entweicht unter Aufbrausen (Nachweisung mit Kalkwasser), die Lösung giebt Reactionen auf Kalk und Magnesia.

Man fällt nach Zufügung von Chlorammonium den Kalk durch kohlensaures Ammoniak unter Erwärmen aus. Das Filtrat reagirt auf Magnesia.

Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen wird die Magnesia nicht durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gefällt.

Schwefelsäure und oxalsaures Ammoniak fällen gleichfalls nicht.

Phosphorsaures Natron dagegen bewirkt in dieser ammoniakalischen Magnesialösung vollständige Fällung derselben als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

14. *Chlorbaryum.*

$$Ba\ Cl + 2HO.$$

Krystallisirt in kleinen durchsichtigen luftbeständigen, gewöhnlich vierseitigen, schiefrhombischen Tafeln.

In der Glasröhre erhitzt, entweicht Wasser. Schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr. Der Rückstand reagirt nach dem Glühen alkalisch.

Die Löthrohrflamme wird von Chlorbaryum grün gesäumt.

Aus der wässerigen Lösung fällen kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Natron weissen kohlensauren Baryt. Natron aus concentrirter Auflösung: Barythydrat.

Ammoniak fällt nicht.

Schwefelsäure: weissen pulverigen schwefelsauren Baryt, in allen Säuren unlöslich.

Ebenso Gypssolution: sogleich weissen schwefelsauren Baryt.

Reactionen auf Chlor: 2.

15. *Chlorstrontium.*

Sr Cl + 6HO.

Krystallisirt in kleinen säulenförmigen Krystallen, welche an der Luft zerfliessen.

In der Glasröhre erhitzt, verliert es Wasser.

Die Löthrohrflamme wird von dem Salz schön purpurroth gesäumt. Ebenso Farbe der Weingeistflamme, welche mit Chlorstrontium in Berührung ist. Verhält sich auf der Kohle vor dem Löthrohr wie Chlorbaryum (24).

Aus der wässerigen Lösung fällt kohlensaures Ammoniak und kohlensaures Natron weissen kohlensauren Strontian.

Natron weisses Strontianhydrat, in vielem Wasser auflöslich.

Ammoniak nichts.

Schwefelsäure weissen in Säuren und Wasser fast unlöslichen schwefelsauren Strontian.

Gypssolution fällt die Strontianlösung erst nach einiger Zeit oder bei Erwärmen.

Phosphorsaures Natron: weissen phosphorsauren Strontian, in Salzsäure und Salpetersäure löslich, durch Ammoniak aus der Lösung wieder fällbar.

Reactionen auf Chlor: 2.

16. *Schwefelsaurer Kalk (Gyps).*

CaO SO^3 + 2HO.

In grösseren schiefsäulenförmigen Krystallen, körnig und fasrig.

Beim Erhitzen in der Glasröhre giebt er Wasser aus. Auf der Kohle mit kohlensaurem Natron geglüht, entsteht Schwefelnatrium. (Schwärzung auf Silber.) Löst sich in vielem Wasser.

Beim Kochen des feinen Pulvers mit kohlensaurem Natron entsteht reichlich kohlensaurer Kalk und schwefelsaures Natron.

Aus der wässerigen Lösung fällt: oxalsaures Kali weissen oxalsauren Kalk.

Chlorbaryum: schwefelsauren Baryt.

17. *Schwefelsaurer Baryt (Schwerspath).*

$BaO\ SO^3$.

Wird in weissen oder durchsichtigen schief säulenförmigen Kystallen gefunden. Beim Erhitzen in der Glasröhre nicht verändert.

Wird auf der Kohle mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, so entsteht kohlensaurer Baryt und Schwefelnatrium (Reaction auf Silber). In Wasser und Säuren ganz unlöslich.

Kocht man das feine Pulver mit concentrirter Sodalösung, so entsteht eine gewisse Menge kohlensaurer Baryt und lösliches schwefelsaures Natron. Das Filtrat reagirt daher auf Schwefelsäure (5). Der in Salzsäure gelöste Rückstand auf Baryt (13).

18. *Alaun.*

$KO\ SO^3 + Al^2O^3.\ 3SO^3 + 24HO$.

Reguläre Octaëder.

Das Salz verliert beim Erhitzen Wasser und bläht sich auf.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr entsteht eine Schlacke, welche Schwefelkalium enthält und Reaction auf Silber giebt.

Mit salpetersaurer Kobaltsolution befeuchtet, wird geglühter Alaun blau. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch.

Der Alaun giebt Reactionen auf Thonerde, Kali und Schwefelsäure.

Schwefelammonium fällt weisses gelatinöses Thonerdehydrat. Schwefelwasserstoff wird frei resp. gebunden von der alkalischen Flüssigkeit.

Natron und kohlensaures Natron: weisses gelatinöses Thonerdehydrat, im Ueberschuss von Alkali löslich, aus der Lösung durch Salmiak wieder fällbar.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak: basisch schwefelsaure Thonerde, nicht löslich im Ueberschuss.

Hat man die Thonerde (etwa durch Ammoniak) ausgefällt, das Filtrat in der Porzellanschale verdampft und geglüht, so kann mit dem in Wasser aufgenommenen Rückstande Kali nachgewiesen werden. Schwefelsäure nach 5 zu finden.

19. *Saures chromsaures Kali.*

$KO. 2CrO^3$.

Schön hochrothe, säulenförmige Krystalle. Sie schmelzen beim Erhitzen in der Glasröhre zu einer rothen Flüssigkeit.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr verpuffen sie schwach, die Chromsäure geht durch Sauerstoffabgabe in Chromoxyd über.

Wird eine Probe mit Phosphorsalz oder Borax am Platindraht vor dem Löthrohr eingeschmolzen, so wird eine schön grüne Perle erhalten.

In Wasser ist das Salz mit rother Farbe löslich. Aus dieser Lösung fällt essigsaures Bleioxyd: gelbes chromsaures Bleioxyd, löslich in Aetzkali, unlöslich in verdünnter Salpetersäure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: chromsaures Quecksilberoxydul, roth.

Reducirende Substanzen verwandeln das rothe chromsaure Salz in grünes Chromoxydsalz; schweflige Säure unter Bildung von Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel, Weingeist unter Bildung höherer Oxydationsprodukte (Aldehyd).

Aus der grünen Lösung fällt:

Schwefelammonium: grünes voluminöses Chromoxydhydrat.

Natron: Chromoxydhydrat, im Ueberschuss mit grüner Farbe löslich, beim Kochen wieder ausfallend.

Ammoniak: Chromoxydhydrat, im Ueberschuss mit bläulichrother Farbe etwas löslich.

Kohlensaures Natron fällt Chromoxydhydrat, im Ueberschuss ziemlich löslich.

Kohlensaures Ammoniak: Chromoxydhydrat.

20. *Schwefeleisen.*

Natürlich als FeS^2 in messinggelben regulären (Schwefelkies) oder speisgelben tetragonalen Krystallen (Wasserkies). Aus Eisen und Schwefel durch Zusammenschmelzen als schwarzbraune schlackenartige Masse zu erhalten.

Beim Erhitzen in der Röhre giebt der Schwefelkies Schwefel ab.

Auf der Kohle mit dem Löthrohr erblasen, entwickelt sich

schweflige Säure. Mit Soda erhitzt, wird ein magnetisches Eisenpulver und Schwefelnatrium (Reaction auf Silber) gebildet. In Wasser unlöslich.

Die mit Phosphorsalz und Borax am Platindraht erblasene Perle wird von Eisen im Oxydationsfeuer heiss tief gelb bis braun, nach dem Erkalten beinahe farblos.

Säuren lösen es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, erkennbar am Geruch und an der Schwärzung eines mit Bleilösung getränkten Papieres.

Die saure Lösung reagirt auf Eisen. S. unter 22.

21. *Schwefelsaure Magnesia* (*Bittersalz*).

$$MgO\ SO^3 + 7HO.$$

Farblose säulenförmige oder gewöhnlich kleine nadelförmige Krystalle, welche von anhängendem Chlormagnesium etwas feucht zu sein pflegen und einen bitteren Geschmack besitzen. Beim Erhitzen im Glasröhrchen entlassen sie Wasser.

Beim Glühen mit Soda auf der Kohle entsteht eine schwefelnatriumhaltige Schlacke. In Wasser ist das Salz leicht löslich.

Reactionen auf Magnesia: 12. Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

22. *Schwefelsaures Eisenoxydul* (*Eisenvitriol*).

$$FeO\ SO^3 + 7HO.$$

Bläulichgrüne, kurzsäulenförmige Krystalle, welche beim Liegen an der Luft eine äussere Kruste von Eisenoxyd erhalten.

Beim Erhitzen in der Glasröhre wird das Salz weiss unter Abgabe von Wasser.

Mit Soda auf der Kohle giebt es ein magnetisches Metallpulver und Schwefelnatrium (Reaction auf Silber).

Die wässerige Lösung ist hellgrün. Daraus fällt Schwefelammonium schwarzes Schwefeleisen, löslich in Säuren.

Natron fällt anfangs schmutzigweisses Oxydulhydrat, welches sich alsbald in dunkelgrünes Oxydul-Oxydhydrat verwandelt, endlich in braunes Oxydhydrat übergeht.

Ammoniak: ebenso.

Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak fällt weisses kohlensaures Eisenoxydul, an der Luft allmählig in braunes Oxydhydrat übergehend.

Ferridcyankalium: tiefblaues Berlinerblau.

Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

Die Eisenoxydullösung wird durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kali oder mit Salpetersäure leicht in Eisenoxydlösung verwandelt.

Aus dieser fällt: Schwefelammonium schwarzes Schwefeleisen.

Natron, Ammoniak und kohlensaure Alkalien: braunes Eisenoxydhydrat.

Ferrocyankalium: Berlinerblau.

23. *Schwefelsaures Manganoxydul.*

$$MnO\ SO^3 + 7HO.$$

Blassrothe, dem schwefelsauren Eisenoxydul isomorphe Krystalle. Sie geben beim Erhitzen Wasser aus, auf der Kohle mit kohlensaurem Natron zusammen geschmolzen eine schwefelhaltige Schlacke.

Die mit einer Probe von Phosphorsalz oder Borax erblasene Perle wird im Oxydationsfeuer amethystfarben.

In Wasser sind sie leicht löslich.

Aus der Lösung fällt Schwefelammonium wenig röthliches, etwa fleischfarbenes Schwefelmangan, in Säuren löslich.

Natron: beinahe weisses Manganoxydulhydrat, welches sich an der Luft höher oxydirt und braun färbt.

Ammoniak ebenso; bei in Lösung vorhandenem Ammoniaksalz keine oder unvollständige Fällung.

Kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak: weisses kohlensaures Manganoxydul.

Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

Wird eine Probe der Manganlösung mit Bleisuperoxyd und concentrirter Salpetersäure erwärmt, so färbt sich die etwa noch mit wenig Wasser verdünnte Flüssigkeit tief purpurroth. Salzsäure resp. eine Chlorverbindung darf nicht zugegen sein.

24. *Schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol).*

($ZnO\ SO^3 + 7HO$).

Weisse grössere und kleinere säulenförmige Krystalle.

Beim Erhitzen in der Glasröhre verlieren sie Wasser.

Mit Soda auf der Kohle erhält man einen weissen Beschlag von Zinkoxyd, der in der Hitze gelb ist, beim Erkalten wieder weiss wird. Die Schlacke enthält Schwefelnatrium.

Aus der wässerigen Lösung fällt: Schwefelammonium weisses Schwefelzink, in Salzsäure leicht löslich, in Essigsäure unlöslich.

Natron: weisses Zinkoxydhydrat, im Ueberschuss löslich.

Ammoniak ebenso.

Kohlensaures Natron: weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd.

Kohlensaures Ammoniak. Der weisse Niederschlag löst sich im Ueberschuss.

Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

25. *Schwefelsaures Nickeloxydul.*

$NiO\ SO^3 + 7HO$.

Grüne säulenförmige Krystalle. Geben beim Erhitzen Wasser aus, auf der Kohle mit kohlensaurem Natron verschmolzen ein schwach magnetisches Metallpulver. Die Schlacke reagirt auf Schwefel. Die Nickelverbindung giebt mit Phosphorsalz und Borax am Platindraht in der Oxydationsflamme eine gelbe bis braune Perle, welche in der Reductionsflamme grau und trübe wird.

Die wässerige Lösung wird durch Schwefelammonium schwarz gefällt. Im Ueberschuss ist das Schwefelnickel etwas mit brauner Farbe löslich. Von ganz verdünnter Salzsäure wird es kaum gelöst.

Natron: grünes Nickeloxydulhydrat.

Ammoniak: anfangs Fällung, darauf blaue Lösung.

Kohlensaures Ammoniak: ebenso.

Kohlensaures Natron: basisch kohlensaures Nickeloxydul, grün

Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

26. *Salpetersaures Kobaltoxydul.*

$CoO\ NO^5$.

Zerfliessliche rothe Krystalle. Beim Erhitzen geben sie unter Schwärzung rothe Dämpfe aus. Auf der Kohle erhitzt, verpuffen sie schwach.

Der Phosphorsalz- und Boraxperle ertheilt das Salz eine schön blaue Farbe.

Die wässerige Lösung wird durch Schwefelammonium schwarz gefällt. Das Schwefelkobalt ist in verdünnter Salzsäure beinahe unlöslich.

Natron schlägt blaues Oxydulhydrat nieder.

Die blaue Fällung durch Ammoniak wird im Ueberschuss des Fällungsmittels mit röthlichbrauner Farbe aufgelöst.

Auch die Fällung von kohlensaurem Ammoniak löst sich im Ueberschuss.

Kohlensaures Natron fällt basisch kohlensaures Kobaltoxydul, roth.

Reactionen auf Salpetersäure: 7.

27. *Mangansuperoxyd (Braunstein).*

$Mn\,O^2$.

Kleine grauschwarze zerreibliche Krystalle; ihr Pulver ist schwarz.

Braunstein entwickelt beim Erhitzen in der Glasröhre Sauerstoffgas, welches einen hineingehaltenen glimmenden Spahn entflammt.

Wird eine Probe mit kohlensaurem Natron und etwas Salpeter auf dem Platinblech geschmolzen, so erhält man eine schön grüne Masse.

Die Perle von Phosphorsalz und Borax wird von einer Probe Braunstein am Platindraht in der oxydirenden Flamme amethystroth.

In Wasser und nicht zu starker Salpetersäure und Schwefelsäure ist der Braunstein unlöslich. Mit starker Salzsäure entwickelt er beim Erwärmen lebhaft Chlor. Die Lösung enthält nachher Manganchlorür.

Reactionen auf Manganoxydul: 22.

28. *Bleisuperoxyd.*

PbO^2.

Braun.

Beim Erhitzen giebt es Sauerstoff ab und wird zu röthlichgelbem Bleioxyd.

Mit Soda auf der Kohle verschmolzen wird ein dehnbares Bleimetallkorn und ein gelber Bleioxydbeschlag erhalten.

Mit Salzsäure entwickelt das Bleisuperoxyd Chlor.

Reactionen auf Blei siehe folgende Nummer.

29. *Salpetersaures Bleioxyd.*

$PbO\ NO^5$.

Weisse octaëdrische Krystalle.

Scharf erhitzt schmilzt das Salz, giebt Sauerstoff und rothe Untersalpetersäuredämpfe aus und hinterlässt gelbes Bleioxyd.

Wird es auf der Kohle mit kohlensaurem Natron mit dem Löthrohr behandelt, so wird ein Bleimetallkorn und gelber Bleioxydbeschlag gebildet.

Aus der wässerigen Lösung fällt Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzes Schwefelblei, löslich in Salpetersäure.

Natron weisses Bleioxydhydrat, im grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Ammoniak im Ueberschuss unlösliches Bleioxydhydrat.

Kohlensaure Alkalien weisses kohlensaures Bleioxyd.

Salzsäure: weisses krystallinisches Chlorblei, in vielem Wasser löslich.

Schwefelsäure: weisses pulveriges schwefelsaures Bleioxyd.

30. *Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol).*

$CuO\ SO + 5HO$.

Blaue schiefrhombische Krystalle.

Sie werden beim Erhitzen in der Röhre weiss, indem das Krystallwasser entweicht.

Mit Soda geben sie vor dem Löthrohr auf der Kohle Körnchen von dehnbarem, rothem metallischem Kupfer. Die Schlacke giebt Schwefelreaction auf Silber.

Eine Probe giebt mit Phosphorsalz und Borax in der oxydirenden Löthrohrflamme eine grüne, in der reducirenden eine rothe und undurchsichtige Perle.

Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus der Lösung braunschwarzes Schwefelkupfer, in Salpetersäure löslich.

Natron fällt blaues Kupferoxydhydrat, beim Kochen unter Verlust des Hydratwassers, zu schwarzbraunem Oxyd werdend.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak fällen grünes basisches Salz, im Ueberschuss mit tief blauer Farbe löslich.

Kohlensaures Natron: grünlichblaues basisch kohlensaures Kupferoxyd.

Ferrocyankalium: braunrothes Ferrocyankupfer.

Eisen reducirt aus der Lösung das Kupfer unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul.

Reactionen auf Schwefelsäure: 5.

31. *Salpetersaures Quecksilberoxydul.*

$$Hg^2ONO^5 +_{,} 2HO.$$

Kleine farblose rhombische Krystalle.

Sie verwittern an der Luft und werden gelblich.

Beim Erhitzen im Glasröhrchen geben sie Wasser aus, es entsteht ein quecksilberoxydhaltiger Rückstand unter Entwickelung von Stickoxyd- und Untersalpetersäure-Dämpfen.

Im Glasröhrchen mit überschüssigem kohlensauren Natron (besser Natronkalk) erhitzt, sublimirt Quecksilber in kleinen Kügelchen.

Von wenigem schwach erwärmten Wasser wird das Salz langsam aufgelöst, auf Zusatz grösserer Mengen Wassers scheidet sich ein weisses oder gelbes basisches Salz aus.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus der Auflösung schwarzes Quecksilbersulfür, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Königswasser.

Natron fällt schwarzes Oxydul.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak: ein schwarzes basisches Salz.

Kohlensaures Natron: gelbe kohlensaure Verbindung, die in der Wärme schwarz wird.

Salzsäure fällt die wässerige Lösung weiss, Quecksilber-Chlorür; bei Erwärmen mit Salpetersäure wird lösliches Chlorid gebildet.

Jodkalium: schmutziggrünes Quecksilberjodür.

Zinnchlorür anfangs weiss, bei weiterem Zusatz graues Metall.

Reactionen auf Salpetersäure: 7.

32. *Quecksilberchlorid.*

Hg Cl.

Das durch Sublimation gewonnene Chlorid ist durchsichtig und krystallinisch. Es schmilzt leicht im Glasröhrchen und sublimirt darauf. Mit einem Ueberschuss von Soda oder Natronkalk erhitzt, wird ein Anflug von Metallkügelchen erhalten.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Reactionen:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium: schwarzes Quecksilbersulfid, unlöslich in Salpetersäure.

Natron: gelbes Quecksilberoxyd. Kohlensaures Natron: rothbraunes basisches Salz.

Ammoniak und kohlensaures Ammoniak: weisse Amidverbindung.

Jodkalium: hochrothes Quecksilberjodid, löslich im Ueberschuss.

Zinnchlorür: Anfangs weisses Chlorür, bei weiterem Zusatz wird graues Metall reducirt.

Reactionen auf Chlor: 2.

33. *Arsenige Säure.*

AsO^3.

Kommt gewöhnlich als weisse glasige undurchsichtige Masse vor. Beim Erhitzen im Glasrohr sublimiren kleine glänzende reguläre Octaëder.

Auf der Kohle mit Soda erhitzt, verflüchtigt sie sich unter Verbreitung eines weissen Rauches und eines sehr unangenehmen knoblauchartigen Geruches.

(Der Versuch werde nur mit kleinen Mengen ausgeführt.)

Bringt man in einem mit am Ende zur feinen Spitze ausgezogenen Ableitungsrohr versehenen Probirrohr etwas arsenige Säure mit Zink und Salzsäure zusammen, so entwickelt sich neben Wasserstoffgas Arsenwasserstoff von übelem Geruch, brennbar mit bläulich weisser Farbe. Vor dem Anzünden lasse man das Gas einige Zeit sich entwickeln, um die Luft im Apparate zu verdrängen, es treten sonst kleine Explosionen ein. Auf einem in die Flamme gehaltenen Porzellanschälchen bildet sich ein schwarzer Metallspiegel, löslich in unterchlorigsaurem Natron, aus der Lösung fällt Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsen; mit salpetersaurem Silberoxydammoniak entsteht ebenfalls eine gelbe Fällung.

Eine Spur arseniger Säure mit einigen trockenen Kohlesplittern im engen Glasröhrchen erhitzt, liefert an der oberen Wandung des Röhrchens einen glänzenden Metallspiegel.

Die wässrige Lösung der arsenigen Säure fällt mit Schwefelwasserstoff gelb, Schwefelarsen, löslich in Schwefelammonium.

Salpetersaures Silberoxyd auf Zusatz von wenig Ammoniak: gelbes arsenigsaures Silberoxyd, in mehr Ammoniak leicht löslich.

Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird die arsenige Säure in Arsensäure übergeführt.

Dieselbe wird durch Schwefelwasserstoff ebenfalls gelb niedergeschlagen.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkt jedoch nach Neutralisation mit Ammoniak eine rothbraune Fällung von arsensaurem Silberoxyd, in Ammoniak leicht löslich.

Schwefelsaure Magnesia bei Gegenwart von Ammoniak fällt alsbald weisse, krystallinische, in Wasser so gut wie unlösliche arsensaure Ammoniak-Magnesia.

34. *Antimon.*
Sb.

Silberweiss glänzend und von ausgezeichnet krystallinischer Structur, auf den Bruchflächen blattartig gestreift. Es schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre ebenso.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr entsteht zugleich ein weisser Beschlag von Antimonoxyd.

Von concentrirter Salzsäure wird das Metall in der Wärme langsam zu Antimonchlorid gelöst. Salpetersäure verwandelt es rasch in eine weisse Verbindung von Antimonsäure und Antimonoxyd.

Wasser fällt aus der salzsauren Lösung weisses basisches Antimonoxydchlorid.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium: rothes flockiges Schwefelantimon, in Schwefelammonium löslich, in Ammoniak unlöslich.

Natron: weisses Antimonoxydhydrat, im Ueberschuss löslich.

Ammoniak: Antimonoxydhydrat, im Ueberschuss unlöslich.

Kohlensaure Alkalien: Antimonoxydhydrat, im Ueberschuss schwer löslich.

Wird die Antimonlösung mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, so bildet sich Antimonwasserstoff. Derselbe brennt mit grüngesäumter Flamme, aus welcher sich auf Porzellan ein schwarzbrauner Metallspiegel ansetzt.

Letzterer löst sich nicht in unterchlorigsaurem Natron, wird er aber mit Salpetersäure befeuchtet, und diese langsam abgedunstet, so entsteht mit einem Tropfen salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak eine schwarze Färbung.

35. *Wismuth.*

Bi.

Röthlichweiss, glänzend, grossblättrig-krystallinisch.

Schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre. Beim Einschmelzen auf der Kohle erhält man ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag.

Salzsäure und Schwefelsäure wirken wenig ein. Von Salpetersäure wird es zu salpetersaurem Wismuthoxyd gelöst.

Wasser fällt hieraus weisses basisches salpetersaures Salz.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzbraunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelwismuth.

Natron: weisses Oxydhydrat, im Ueberschuss unlöslich.

Ammoniak ebenso.

Kohlensaures Natron und Ammoniak: weisses kohlensaures Wismuthoxyd.

36. *Zinn.*

Sn.

Silberweiss, sehr weich und dehnbar.

In der Glasröhre und vor dem Löthrohr schmilzt es leicht, auf der Kohle erhält man dabei einen weissen Beschlag von Zinnoxyd.

Salpetersäure verwandelt das Metall in weisses, in Salpetersäure unlösliches Zinnoxyd.

Von concentrirter Salzsäure wird das Zinn in der Wärme unter Wasserstoffentwickelung zu Zinnchlorür aufgelöst.

Aus dieser Lösung fällt:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium braunes Zinnsulfür, in Schwefelammonium löslich.

Durch Säuren fällt aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid.

Natron weisses Oxydulhydrat, im Ueberschuss löslich.

Ammoniak weisses Oxydulhydrat, im Ueberschuss unlöslich.

Kohlensaures Natron und Ammoniak weisses Oxyduloxydhydrat, mit Ueberschuss unlöslich; Kohlensäure entweicht.

Wird das durch Oxydation mit Salpetersäure gebildete Zinnoxyd wie Salzsäure behandelt, so löst es sich als Zinnchlorid auf.

Aus dieser Lösung fällt:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gelbes Zinnsulfid, in Schwefelammonium und in Alkalien löslich, durch Säuren wieder fällbar.

Natron: weisses Zinnoxydhydrat, im Ueberschuss löslich.

Ammoniak ebenso, im Ueberschuss wenig löslich.

Kohlensaure Alkalien fällen gleichfalls Zinnoxydhydrat.

37. *Werksilber.*

Legirung von Silber und Kupfer. Wird von Salpetersäure leicht gelöst.

Aus der Lösung fällt Salzsäure alles Silber als weisses, käsiges, am Licht sich langsam schwärzendes Chlorsilber, in Ammoniak leicht löslich.

Das Filtrat enthält das Kupfer. (Reactionen: 30.)

Um aus dem Chlorsilber eine Silberlösung zu erhalten, wird es gewaschen, mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und gekörntes Zink zugegeben.

Nach vollständiger, bei einigem Stehen in der Kälte erfolgten Reduction wird das graue flockige edele Metall vom Zink abgeschlämmt, mit etwas verdünnter Salzsäure ausgekocht, mit Wasser gewaschen und in Salpetersäure aufgelöst.

Aus dieser Lösung fällt:

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium schwarzes Schwefelsilber, in Schwefelammonium unlöslich, löslich in Salpetersäure beim Erwärmen.

Natron braunes Silberoxydhydrat, unlöslich im Ueberschuss, löslich in Ammoniak.

Ammoniak im Ueberschuss lösliches Oxydhydrat.

Kohlensaures Natron weisses kohlensaures Silberoxyd, in Ammoniak löslich.

Salzsäure weisses käsiges Chlorsilber, in Ammoniak löslich, am Lichte schwarz werdend.

38. *Chlorsaures Kali.*

$KO\ Cl\ O^5$.

Perlmutterglänzende Blättchen oder Tafeln. Sie schmelzen in der Glasröhre und entwickeln bei stärkerem Erhitzen Sauerstoffgas, wodurch ein in das Proberöhrchen gehaltener glimmender Span entflammt wird.

Auf der Kohle verpufft das Salz heftig, der Rückstand ist Chlorkalium. Chlorsaures Kali löst sich in kaltem Wasser wenig, reichlicher in heissem.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt aus dem Salze braune und gelbe Dämpfe von unterchloriger Säure und Chlor.

Zu dem Versuch nehme man nur eine ganz kleine Probe, da die gewöhnlichen Explosionen alsdann nur schwach sind.

Concentrirte Salzsäure entwickelt in der Wärme reichlich Chlor daraus.

39. *Bromkalium.*

KBr.

Glänzende würfelförmige Krystalle. Beim Erhitzen in der Glasröhre schmelzen sie.

Am Platindraht angeschmolzen, geben sie Reaction des Kali's. Die wässrige Lösung fällt durch salpetersaures Silberoxyd hellgelb, beinahe weiss. Das Bromsilber ist unlöslich in Säuren, ziemlich schwerlöslich in Ammoniak.

Um Brom in dem Salz rasch nachzuweisen, verfahre man wie folgt:

Die wässrige Lösung des Bromkaliums wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure vermischt und schwach erwärmt.

Man lässt erkalten, fügt Aether hinzu und schüttelt. Der Aether nimmt das ausgeschiedene Brom auf. Die ätherische Bromlösung färbt ein mit Stärkekleister getränktes Papier orangeroth. Man kann auch die Bromdämpfe im Proberöhrchen ohne Zusatz von Aether direkt auf das Stärkepapier einwirken lassen.

Reactionen auf Kali: 3.

40. *Jodkalium.*

KJ.

Wohl ausgebildete Würfel.

Jodkalium schmilzt beim Erhitzen in der Glasröhre und färbt am Platindraht angeschmolzen die Löthrohrflamme violett.

Die wässrige Lösung wird durch

Salpetersaures Silberoxyd gelb gefällt, Jodsilber, in Säuren unlöslich, in Ammoniak ebenfalls so gut wie unlöslich.

Quecksilberchlorid fällt hochrothes Quecksilberjodid.

Essigsaures Bleioxyd gelbes Jodblei, in kaltem Wasser wenig löslich.

Um das Jod direkt nachzuweisen, versetzt man die wässrige Auflösung im Proberöhrchen mit ein wenig Stärkekleister und lässt aus einer Flasche mit rauchender Salpetersäure durch Oeffnen des Stöpsels etwas Dampf der rauchenden Säure in das Probirglas gelangen. Sofort färbt sich die jodhaltige Auflösung an der Oberfläche tief blau.

Reactionen auf Kali: 3.

41. *Cyankalium.*
KCy.

Das geschmolzene Salz ist weiss, undurchsichtig, krystallinisch. Es zersetzt sich in höherer Temperatur unter Verkohlung.

Die Löthrohrflamme wird von demselben violett gefärbt.

In Wasser ist es äusserst leicht löslich, an der Luft zerfliesslich.

Die wässrige Lösung entwickelt mit Säuren Cyanwasserstoffsäure (Blausäure), erkennbar an dem bittermandelölartigen Geruch; äusserst giftig. (Man verwende eine sehr kleine Probe für den Versuch).

Salpetersaures Silber fällt weisses, käsiges Cyansilber, in Ammoniak löslich, ebenso unter Blausäureentwickelung in concentrirter Salpetersäure.

Um die Blausäure nachzuweisen, werden einige Tropfen der wässrigen Cyankaliumlösung mit Aetzkali und ein wenig Eisenoxydul-Oxydlösung versetzt (etwa eine Lösung von Eisenvitriol, die an der Luft gestanden). Auf Zusatz von Salzsäure wird der durch das Kali bewirkte Eisenniederschlag aufgelöst, die Flüssigkeit erscheint jedoch von suspendirtem Berlinerblau tief blau gefärbt.

Reactionen auf Kali: 3.

42. *Fluorcalcium* (Flussspath.)
CaF.

Krystallisirt in farblosen oder mannigfach gefärbten regulären, meist octaëdrischen Krystallen.

Beim Erhitzen bleibt er unverändert.

In Wasser unlöslich.

Wird das feine Pulver mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, so entweicht stechend riechende Fluorwasserstoffsäure, welche das Glas ätzt. (Zur Probe kann man ein Glasplättchen mit Wachs überziehen, einige Schriftzüge einschreiben und den Dämpfen der Flusssäure aussetzen. Nach kurzer Zeit sind die blosgelegten Stellen des Glases geätzt).

Der Rückstand enthält schwefelsauren Kalk (15).

43. *Natrolith.*

$NaO\ SiO^2 + Al^2O^3 . 2\ SiO^2 + 2\ HO.$

Kleine rhombische farblose oder meistens gelbe Krystalle.

Beim Erhitzen geben sie Wasser aus.

Wird eine Probe im Phosphorsalzglase mit dem Löthrohr eingeschmolzen, so scheidet sich Kieselsäure in der Perle schwimmend aus (Kieselskelett).

In Wasser unlöslich.

Mit Salzsäure erwärmt, wird die Kieselsäure gallertförmig abgeschieden, ein Theil jedoch in der Säure aufgelöst. Dampft man im Wasserbade zur Trockne, so bleibt beim Ausziehen mit Wasser die Kieselsäure ungelöst. Aetzendes und kohlensaures Alkali nimmt dieselbe auf, indessen erfolgt schon durch Zusatz von Alkohol, Salmiak, Ammoniak deren Ausscheidung wieder aus der Lösung.

Die als Quarz krystallisirte Kieselsäure wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien erst beim Schmelzen aufgelöst. Aus der Lösung von Thonerde und Natron kann erstere durch Ammoniak ausgeschieden werden. Das Filtrat lässt nach dem Eindampfen und Vertreibung des Ammoniaksalzes durch Glühen Chlornatrium.

44. *Essigsaures Natron.*

$NaO\ C^4H^3O^3 + 6\ HO.$

Klare, an der Luft verwitternde, prismatische Krystalle.

Sie geben beim Erwärmen Wasser aus und schmelzen in höherer Temperatur; die organische Säure wird indessen erst in ziemlich hoher Temperatur unter Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruches zerlegt. Aus dem Rückstande kann alsdann mit Wasser kohlensaures Natron ausgezogen werden.

(Reactionen: 1.)

Wird essigsaures Natron mit Schwefelsäure im Probirröhrchen erwärmt, so entweicht Essigsäure, kennbar am Geruch.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Weingeist bildet sich flüchtiger und angenehm aromatisch riechender Essigäther.

Erhitzt man essigsaures Natron mit einer Spur arseniger Säure, so verbreiten sich alsbald Dämpfe von äusserst übelriechendem giftigen Kakodyloxyd. Man nehme zum Versuch äusserst wenig.

Mit Eisenchlorid vermischt, färbt sich die wässrige Auflösung des essigsauren Natron braunroth. Beim Erwärmen fällt Eisenoxyd aus.

45. *Oxalsäure.*

$C^2O^3 + 3HO.$

Beim Erhitzen zersetzt sich die Säure in Wasser, Kohlenoxydgas und Kohlensäure.

Dasselbe erfolgt mit concentrirter Schwefelsäure und ist der Versuch so instructiver.

Man versehe ein Probirröhrchen mit einem durch den Kork eingepassten Ableitungsröhrchen und erwärme die mit der Säure übergossene Probe. Das entweichende Gas verbrennt mit blauer Flamme (Kohlenoxyd) und trübt klares Kalkwasser (Kohlensäure).

Wird ein Gemenge von Oxalsäure und Braunstein mit Schwefelsäure übergossen und gelinde erwärmt, so wird die Oxalsäure zu Kohlensäure oxydirt, welche unter Aufbrausen entweicht. Der Braunstein giebt nämlich die Hälfte seines Sauerstoffs ab.

Aus der wässrigen Lösung fällt:

Chlorcalcium weissen oxalsauren Kalk (11.)

Essigsaures Bleioxyd weisses oxalsaures Bleioxyd, in Salpetersäure und Kali löslich.

46. *Weinsäure.*

$C^8H^6O^{10}$ $(C^8H^4O^8 + 2HO.)$

Grosse klare, schief rhombische Prismen von stark saurem, aber nicht unangenehmem Geschmack.

Einer höheren Temperatur ausgesetzt, zersetzt sich die Säure unter Verbreitung brenzlicher, nach verbrennendem Zucker riechender Dämpfe und Verkohlung. Sie ist im Wasser ziemlich leicht löslich. Die concentrirte Auflösung wird durch

Kali krystallinisch körnig gefällt, saures weinsaures Kali.

Die Flüssigkeit darf indessen nicht alkalisch werden.

Chlorcalcium fällt weissen pulverigen weinsauren Kalk, nachdem die Lösung durch Kalkwasser oder Alkalien neutralisirt worden.

47. *Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz.)*

$$Cy^3 Fe . K^2 + 3 HO.$$

Die weichen Krystalle sind abgestumpfte Quadratoctaëder von citronengelber Farbe.

In der Glasröhre entweicht das Wasser bei 100°.

In höherer Temperatur wird das Blutlaugensalz unter Verkohlung zersetzt, der Rückstand enthält je nach dem Erhitzungsgrade Cyankalium und Kohleneisen, oder kohlensaures und kaustisches Kali, Eisen und stickstoffhaltige Kohle. Die Alkaliverbindung kann mit Wasser ausgezogen werden.

Concentrirte Schwefelsäure entwickelt beim Erwärmen Cyanwasserstoffsäure daraus. (Vorsicht beim Versuch!)

Die wässrige Lösung wird durch Eisenoxydulsalze (schwefelsaures Eisenoxydul) weiss gefällt. Der Luft ausgesetzt, wird der Niederschlag bald blau.

Eisenchlorid fällt dunkelblau (Berlinerblau).

Schwefelsaures Kupferoxyd braunrothes Ferrocyan-Kupfer.

48. *Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz).*

$$Cy^6 Fe^2 . K^3.$$

Krystallisirt in schief rhombischen prismatischen Krystallen von rother Farbe.

Sie verknistern beim Erwärmen und liefern in höherer Temperatur die Zerzetzungsproducte des Ferrocyankaliums.

Die wässrige Lösung giebt mit

Schwefelsaurem Eisenoxydul einen schön blauen Niederschlag.

Eisenchlorid bringt keine Fällung, nur eine dunklere Färbung der Lösung hervor.

Tabellen.

*6

Tabellen.[1])

In den Tabellen ist der bei einer qualitativen Analyse zu befolgende Gang vorgeschrieben und zwar vornehmlich auf Dasjenige, was bei der Analyse am gewöhnlichsten vorkommt, Rücksicht genommen. Die Untersuchung eines festen Körpers beginnt mit der Vorprüfung im Glasröhrchen oder auf dem Platinblech. Man erhält vorzugsweise allgemeine Andeutungen. Weiter folgt die Untersuchung mit dem Löthrohr, sodann die Analyse auf nassem Wege. Flüssigkeiten untersucht man entweder sogleich auf nassem Wege, oder aber man gewinnt durch Eindampfen die festen Bestandtheile.

---

1) In den Tabellen wurden auch einige Körper, welche in dem ersten Abschnitt nicht behandelt worden sind, Cadmium, Uran . . . . mit berücksichtigt, um denselben einen möglichst allgemeinen Charakter zu geben.

Tabelle I.

Bemerkungen über das Verhalten einer Verbindung beim Erhitzen auf dem Platinblech oder in der Glasröhre.

a. Auf dem Platinblech.

1. Viele Verbindungen bleiben unverändert.

2. Viele Verbindungen schmelzen, ohne sich zu verändern.

3. Manche Substanzen verändern die Farbe durch das Erhitzen, entweder nur in der Wärme, oder nach dem Erkalten.

Zinkoxyd, weiss, wird in der Hitze gelb, beim Erkalten wieder weiss.

Zinnoxyd, weiss, durch Erhitzen gelblich.

Bleioxyd, Wismuthoxyd färben sich dunkler, bräunlich u. s. f.

4. Organische Verbindungen zersetzen sich meistens unter Abscheidung von Kohle.

b. Im Glasröhrchen.

5. Viele Körper entwickeln Gase, kenntlich namentlich am Geruch, an ihrem Verhalten zu Metalllösungen oder an ihrer Entzündbarkeit.

6. Andere geben Wasser aus, welches sich beim Erhitzen im Glasröhrchen an den oberen Theilen des Röhrchens in Tropfen niederschlägt.

7. Eine Anzahl von Verbindungen liefern krystallinische oder amorphe Sublimate:

Arsenverbindungen bei Luftzutritt ein weisses krystallinisches Sublimat von arseniger Säure (mit der Loupe erkennt man Octaëderflächen).

Antimonverbindungen, namentlich Antimonmetalle, einen weissen Anflug.

Schwefelmetalle (höher geschwefelte), dunkelgelbe Tröpfchen von geschmolzenem Schwefel.

8. Gewisse Substanzen geben ein Sublimat, wenn sie mit bestimmten Probemitteln im Glasröhrchen erhitzt werden.

Quecksilberverbindungen, mit gebranntem Kalk (oder kohlensaurem Natron) erhitzt, einen Anflug von Quecksilberkügelchen.

Arsenverbindungen, mit Kohle erhitzt, im engen Glasröhrchen einen Metallspiegel u. s. f.

Tabelle II.

Löthrohr-Reactionen.

1. **Beim Glühen mit kohlensaurem Natron** (oder kohlensaurem Natron und Cyankalium) **auf der Kohle geben:**
   - a. Metallkörner ohne Beschlag:
     - Gold, gelb; Kupfer, roth } schmelzbar, ductil.
     - Eisen, Nickel, Kobalt, magnetisch; Platin. Wolfram } grau, pulverförmig, unschmelzbar.
   - b. Metallkörner mit Beschlag:
     - Zinn, weiss, ductil; Beschlag: weiss,
     - Antimon, grau, spröde, Beschlag: weiss (auch weisser Rauch).
     - Blei, bläulichweiss, ductil, Beschlag: gelb.
     - Wismuth, grau, ins Röthliche spielend, spröde, Beschlag: strohgelb in der Kälte, dunkelgelb in der Hitze.
     - Silber, weiss, ductil, Beschlag: roth, am deutlichsten bei Gegenwart von etwas Antimon oder Blei.
     - Molybdän, grau, unschmelzbar; Beschlag: weiss, erscheint angeblasen kupferroth und metallisch glänzend.
   - c. Beschlag:
     - Zink, weiss, in der Hitze gelb.
     - Cadmium, rothbraun, äusserlich mit Regenbogenfarben angelaufen.
     - Arsenik, weiss, flüchtig.
   - d. Hepar auf Silber:
     - Schwefel und schwefelhaltige Substanzen.
   - e. Knoblauchartigen Geruch:
     - Arsenik.
   - f. Ammoniakverbindungen den charakteristischen Geruch des Ammoniaks.

2. **Mit Kobaltsolution auf der Kohle befeuchtet und geglüht, werden:**

   Blau:
   - Phosphorsaure, kieselsaure und borsaure Alkalien — blaues Glas.
   - Thonerde, Phosphorsaure alkalische Erden, Kieselsäure und viele kieselsaure Verbindungen } blaue, unschmelzbare Masse.

   Grün:
   - Zinkoxyd.
   - Zinnoxyd, Antimonsäure, } bläulichgrün.

   Roth:
   - Baryt (ziegelroth).
   - Magnesia (fleischroth).

3. **Mit kohlensaurem Natron und Salpeter auf dem Platinblech gemengt und von unten mit der Löthrohrflamme erhitzt, geben:**

   Grüne Masse:
   - Manganverbindungen.

4. **Beim Erhitzen auf der Kohle verpuffen:**

   Die salpetersauren Salze und die Sauerstoffsäuren der Haloide, Chlorsäure etc.

5. **Es färben den Saum der Löthrohrflamme:**

Gelb	—	Natron.
Röthlichgelb	—	Kalk.
Roth	—	Lithion, Strontian.
Violett	—	Kali.
Blau	—	Kupfer (Chlorkupfer).
		Arsen.
		Antimon, (bläulichgrün).
Grün	—	Kupferoxyd.
		Jodkupfer.
		Baryt.
		Molybdänsäure.
		Borsäure, Phosphorsäure (bläulichgrün). } Man befeuchtet vor dem Glühen mit einem Tropfen Schwefelsäure.

6. Die Perle von Phosphorsalz oder Borax (am Platindraht) ist gefärbt und klar:

		Roth.	Gelb.	Grün.	Blau.	Violett.
Phosphorsalz.	Im Oxydationsfeuer.	Nickel, röthlichgelb bis bräunlich. Im Reductionsfeuer, namentlich auf Zusatz von Zinn grau und trübe.	Eisen, in der Hitze röthlichgelb, beim Erkalten heller, fast farblos. Silber, Uran, in der Hitze. Titan-, Wolfram-, Vanadinsäure, } bei starker Sättigung in d. Hitze.	Chrom. Uran, gelbgrün. Molybdän, gelbgrün, in der Hitze fast farblos. Kupfer in der Hitze.	Kobalt. Kupfer, in der Kälte.	Mangan, amethystfarben. Kobalthaltiges Nickel.
	Im Reductionsfeuer.	Kupfer, undurchsichtig am schärfsten b. Gegenwart von ein wenig Zinn. Titan- und Wolframsäure, eisenhaltig, (roth bis braun).	Eisen, in der Kälte schwach bouteillengrün. Titansäure.	Chrom. Uran. Molybdän, in der Hitze dunkelgrün, in der Kälte lebhafter grün. Vanadin.	Kobalt. Wolfram (eisenfrei).	Titansäure.
Borax.	Im Oxydationsfeuer.	Nickel, röthlichbraun, mit einem Stich in's Violett. Im Reductionsfeuer namentlich auf Zusatz von Zinn grau und trübe.	Eisen. Uran in der Hitze. Titan-, Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure, } Bei nicht zu schwacher Sättigung in der Hitze gelb bis dunkelgelb.	Chrom. Uran. Kupfer, in der Hitze.	Kobalt. Kupfer, in der Kälte.	Mangan. Kobalthaltiges Nickel.
	Im Reductionsfeuer.	Kupfer.	Titansäure Wolframsäure } Bei grösserem Zusatz gelb bis braun. Molybdänsäure. Bei grösserem Zusatz braun u. undurchsichtig. Bei längerem Erblasen scheiden sich in dem gelb gewordenen Glase braune Flocken von Molybdänoxyd aus.	Chrom. Uran. Eisen, schwach bouteillengrün. Vanadin, in der Hitze bräunlich, in der Kälte lebhaft grün.	Kobalt.	

Tabelle III.

Nachweisung der Metalle.

Gang der Analyse bei der Nachweisung der wichtigsten Metalloxyde in ihren Lösungen.

Vorbemerkung.	I. Durch Schwefelwasserstoff [1]) werden aus saurer Lösung als Schwefelmetalle gefällt:		II. Durch Schwefelammonium werden aus neutraler Lösung bei Gegenwart von Chlorammonium gefällt:			III. Durch kohlensaures Ammoniak werden bei Gegenwart von Chlorammonium als kohlensaure Salze gefällt:	IV. In Lösung bleiben:
	In Schwefelkalien (Schwefelammonium, Schwefelkalium) löslich:	In Schwefelkalien (Schwefelammonium, Schwefelkalium) unlöslich:	Als Schwefelmetalle.	Als Oxydhydrate.	Als phosphorsaure Salze.		
Quecksilberoxydul, Silberoxyd und Bleioxyd fallen schon durch Salzsäure aus ihren Lösungen. ($Hg^2 Cl$, $Ag Cl$, $Pb Cl$.) Durch Erwärmen mit Salpetersäure löst sich $Hg^2 Cl$ zu $Hg Cl$. $Pb Cl$ ist in vielem Wasser auflöslich.	Antimon, $Sb S^3$ und $Sb S^5$, orangefarben. Arsenik, $As S^3$ und $As S^5$, gelb. Zinn, $Sn S$, braun und $Sn S^2$, gelb. (Gold, $Au S^3$ schwarzbraun. Platin, $Pt S^2$ schwarz-braun.) [2])	Quecksilber, [3]) $Hg^2 S$ u. $Hg S$. } schwarz. Silber $Ag S$. } schwarz. Blei, $Pb S$. } schwarz. Wismuth, $Bi S^3$, braun. Kupfer [4]), $Cu^2 S$ und $Cu S$, schwarz. (Cadmium, $Cd S$, röthlichgelb.)	Nickel, $Ni S$. } schwarz. Cobalt, $Co S$. } schwarz. Eisen $Fe S$ } schwarz. Mangan, $Mn S$, fleischroth. Zink, $Zn S$. (Uran $U^2 S^3$, braun.) [6])	Aluminium, $Al^2 O^3$, weiss. Chrom, $Cr^2 O^3$, grün.	Baryum. Strontium. Calcium (auch als oxalsaur. Kalk.) Magnesium.	Baryum, $Ba O CO^2$. Strontium, $Sr O CO^2$. Calcium, $Ca O CO^2$.	Magnesium. Kalium. Natrium. (Ammonium.)
	Die Voruntersuchung deutet schon an, ob einer oder der andere Bestandtheil fehlt. Glaubt man Sb, As und Sn nebeneinander	Die Schwefelmetalle werden mit concentrirter Salpetersäure erwärmt. Rückstand schwarz, Schwefelquecksilber. Fil-	Die Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure behandelt. a) Schwarzer Rückstand: Schwefelkobalt und Schwefelnickel (geht		S. unter Phosphorsäure, Oxalsäure.	In Salzsäure gelöst: 1. Portion. Mit Wasser stark verdünnt u. mit Schwefelsäure versetzt. Niederschlag weiss: Schwefel-	1. Portion. Mit phosphorsaurem Natron versetzt. Niederschlag weiss: phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

zu haben, so werden die getrockneten Schwefelmetalle mit 6 Th. Soda und 6 Th. salpetersaur. Natron gemengt und im Porzellantiegel geschmolzen, die Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht und mit weingeisthaltigem Wasser ausgewaschen.

In Lösung Arsensäure. Mit Salzsäure neutralisirt, m. schwefliger Säure erwärmt und mit Schwefelwasserstoff versetzt, fällt gelbes Schwefelarsen.

Der Rückstand wird mit starker Natronlauge erwärmt, $\frac{1}{4}$ Weingeist zugefügt, filtrirt und mit weingeisthaltigem Wasser gewaschen. In Lösung Zinnoxyd, Rückstand weiss, antimonsaures Natron.

Versetzt man die Zinnauflösung mit Schwefelammonium und übersättigt mit Säure, so fällt gelbes Schwefelzinn. Dieses kann wie das antimonsaure Natron noch auf der Kohle mit d. Löthrohr probirt werden.

trat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Niederschlag weiss, Schwefelsaures Bleioxyd. Filtrirt und mit Salzsäure geprüft.

Niederschlag weiss, käsig, Chlorsilber.

Filtrirt und mit Ammoniak übersättigt.

Niederschlag weiss: Wismuthoxyd.

Blaue Lösung: Kupferoxyd. [5]

---

[1]) Schwefelwasserstoff fällt die Metalle der I. Abtheilung auch aus neutraler, aber nicht die der zweiten aus saurer Lösung.

[2]) Auf Gold kann durch reducirende Mittel in saurer Lösung geprüft werden. So fällt das Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure in salzsaurer Lösung.

$6 Fe O S O^3 + Au Cl^3 + 6 H Cl = 3 Fe^2 Cl^3 + 6 HO SO^3 + Au.$

Platin in salzsaurer Lösung durch Chlorammon. gelb.

[3]) Schwefelquecksilber ist in concentr. Schwefelkaliumlösung auflöslich.

[4]) Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich.

[5]) Die blaue Kupferlösung kann noch Cadmium enthalten. Man fügt Cyankalium zu und erwärmt. Mit Schwefelwasserstoff röthlichgelber Niederschlag: Schwefelkadmium.

braun durch's Filter). Ersteres giebt eine blaue Perle.

Bei Gegenwart des Letzteren ist die Perle bei viel Nickel violett, bei Zusatz von ein wenig Zinn wird sie auch bei wenig Nickel grau und trübe.

Löst man die Schwefelmetalle in Salz- und Salpetersäure, neutralisirt mit Kali, fügt Cyankaliumlösung zu, erwärmt und leitet nach dem Erkalten Chlor ein, so fällt bei Gegenwart von Nickel schwarzes Oxyd.

b) Salzsaure Lösung mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kali erwärmt (oxydirt und Schwefelwasserstoff ausgetrieben). Mit Kali im Ueberschuss in gelinder Wärme gefällt; Niederschl. braun Eisenoxyd, Manganoxyd. Eine Probe mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd erwärmt; rothe Färbung Manganoxyd. Probe in Salzsäure gelöst, mit gelbem Blutlaugensalz blau werdend: Eisenoxyd.

Kalische Lösung gekocht; Niederschlag grün: Chromoxyd. Filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt und Ammoniak zugefügt; Niederschlag weiss: Thonerde. Filtrat mit Schwefelammonium versetzt. Niederschlag weiss: Schwefelzink.

---

[6]) M. s. über Uran im speciell. Theile.

saurer Baryt oder Strontian. (Ist nur Strontian zugegen, so entsteht in der verdünnten Lösung durch Gypswasser eine Fällung erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen.) Erwärmt filtrirt, mit oxalsaurem Ammoniak u. Ammoniak vermischt. Niederschlag weiss: Oxalsaurer Kalk.

2. Portion. Mit Ammoniak neutralisirt. Neutrales chromsaures Kali zugefügt. Niederschlag gelb: Chromsaurer Baryt. Filtrat mit Schwefelsäure auf Strontian geprüft.

3. Chlorstrontium färbt die Weingeistflamme roth.

2. Portion. Zur Trockne verdampft u. geglüht, bis die Ammoniaksalze vertrieben, in Wasser gelöst, mit Barytwasser die Magnesia ausgefällt, (mit schwefelsaurem Baryt möglicher Weise gemengt), filtrirt. Baryt durch kohlensaures Ammoniak gefällt, filtrirt, eingedampft u. geglüht.

Eine Probe färbt die Flamme gelb: Natron, violett: Kali (oder Kali u. Natron). Eine Probe in wenig Wasser gelöst, mit etw. Salzsäure u. Platinchlorid versetzt, gelber Niederschlag: Kalium-Platinchlorid.

Auf Ammoniak prüft man gleich zu Anfang. Die zu untersuchende Substanz oder deren Lösung mit Kalkhydrat oder Natronlauge erwärmt, giebt in diesem Falle Ammoniakgeruch; rothes Lackmuspapier wird blau, ein mit Quecksilberoxydullösung getränktes, darübergehaltenes Papierchen wird schwarz.

Tabelle IV.

Nachweisung der Säuren.

1. Verhalten der wichtigsten Säuren gegen Fällungsmittel in Verbindung mit anderen gleichzeitig vorzunehmenden Reactionen.

I.	II.	III.	IV.	
Durch Salz-, Salpetersäure od. Schwefelsäure werden gefällt aus ihren Lösungen, meistens aus den alkalischen Salzlösungen:	Durch Chlorbaryum werden aus salz- oder salpetersaur. Lösung gefällt:	Durch Chlorcalcium werden aus neutraler Lösung gefällt:	Durch salpetersaures Silberoxyd werden gefällt: a. **Aus neutraler Lösung, in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak löslich:**	b. **Aus neutraler und saurer Lösung, in verdünnter Salpetersäure unlöslich.**
Schwefel (aus manchen Oxydationsstufen oder aus alkalischen Sulfureten mit überschüssigem Schwefel), weiss oder gelblich; die milchige Flüssigkeit wird beim Kochen klar, indem der Schwefel sich zusammenballt. Borsäure, krystallinisch, nur aus concentrirter Lösung. Kieselsäure, gallertförmig, giebt mit Phosphorsalz in der Perle ein Kieselscelett. Wolframsäure, weiss, beim Erwärmen hellgelb, wird mit Zink und Salzsäure blau. Molybdänsäure, weiss, im Ueberschuss der Säure auflöslich; wird mit Zink und Salzsäure blau, grün, endlich braun. Antimonsäure, weiss (aus der Lösung des antimonsauren Kalis), löslich in Salzsäure.	Schwefelsäure, weiss (schwefelsaurer Baryt). Kieselfluorwasserstoffsäure gallertförmig, durchscheinend (Kieselfluorbaryum); wird durch concentrirte Säuren unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt.	Schwefelsäure, weiss, nur aus concentrirten Lösungen, in Essigsäure unlöslich. Schweflige Säure, weiss, aus concentrirten Lösungen, entwickelt mit stärkeren Säuren schweflige Säure, mit Zink und Salzsäure Schwefelwasserstoff. Fluorwasserstoffsäure, weiss, in Essigsäure unlöslich, entwickelt mit concentrirter Schwefelsäure das Glas angreifende Dämpfe. Phosphorsäure, weiss, in Essigsäure unlöslich. } Fallen auch durch schwefels. Magnesia. (Ammoniak, Salmiak seien zugegen.) Arsensäure, weiss, in Salmiak löslich. } Borsäure, weiss, aus concentrirten Lösungen, in Salmiak löslich. Kohlensäure, weiss, in Säuren unter Aufbrausen löslich. Oxalsäure, weiss, in Essigsäure unlöslich. Weinsäure, weiss, in Salmiak und Aetzkali löslich. Eine weinsaure Verbindung	Phosphorsäure, dreibasische gelb, zwei- und einbasische weiss. Arseniksäure, röthlich braun. Arsenige Säure, gelb. Borsäure weiss, beim Erhitzen in concentrirter Lösung geschwärzt (Abscheidung v. Silberoxyd). Chromsäure roth. Kohlensäure, weiss, löslich in Salpetersäure unter Aufbrausen. Oxalsäure, weiss.	Schwefelwasserstoff, schwarz, in Ammoniak unlöslich. Chlorwasserstoff, weiss, in Ammoniak löslich. Bromwasserstoff, hellgelb, in Ammoniak löslich (weniger leicht wie Chlorsilber). Jodwasserstoff, gelb, in Ammoniak unlöslich. Cyanwasserstoff, weiss, in Ammoniak löslich, entwickelt mit conc. Salpetersäure Blausäure. } Auch in unterschwefligs. Natron löslich. Ferrocyanwasserstoff, weiss, in Ammoniak unlöslich; die Auflösung giebt mit Eisenchlorid Berlinerblau. Ferridcyanwasserstoff, roth, in Ammoniak löslich. Jodsäure, weiss, in Ammoniak löslich, auf Zusatz von schwefliger Säure scheidet sich

2. Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

a. Durch concentrirte Schwefelsäure werden aus ihren Verbindungen frei gemacht und sind für sich oder zersetzt leicht verflüchtigt:

Schwefelwasserstoff, riecht nach faulen Eiern, schwärzt Bleipapier.

Schweflige Säure, von eigenthümlich stechendem Geruch, entwickelt mit Zink Schwefelwasserstoff.

Unterschweflige Säure, entwickelt schweflige Säure unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel.

Chlorwasserstoff.
Bromwasserstoff, zerlegt sich zum Theil unter Entwicklung von braunen Bromdämpfen, welche Stärkekleister orangeroth färben.
Jodwasserstoff, giebt ebenso violette Joddämpfe, welche den Stärkekleister veilchenblau färben.
} Bei Zusatz von Manganhyperoxyd und Erwärmen reichliche Dämpfe von grünlichgelbem Chlor, braunem Brom oder violettem Jod ausgebend.

Fluorwasserstoff, von heftigem Geruch, greift das Glas an.

Kieselfluorwasserstoff, greift ebenfalls das Glas an, scheidet in Wasser gallertförmige Kieselsäure aus.

Cyanwasserstoff, kenntlich an dem eigenthümlichen, bittermandelölartigem Geruch.

Ferrocyanwasserstoff, entwickelt Blausäure, giebt mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag.

Ferridcyanwasserstoff, entwickelt Blausäure, giebt mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag.

Chlorsäure, explodirend. Entwickelt ein braunes Gas (Unterchlorsäure), später Chlor.
Unterchlorige Säure, entwickelt Chlor.
Bromsäure, entwickelt Brom.
Jodsäure, entwickelt Jod.
Salpetersäure, giebt auf Zusatz von Kupferspänen rothe Dämpfe, die Lösung wird mit Eisenvitriol vorübergehend braun.
} Entfärben sämmtlich die Indigosolution.

Salpetrige Säure, giebt sogleich rothe Dämpfe.

Kohlensäure.

Oxalsäure, entwickelt Kohlensäure (erkennbar durch Kalkwasser) und Kohlenoxyd (brennt mit blauer Flamme).

Essigsäure. Ein Salz mit Kalk geglüht, entwickelt Aceton, kennbar am Geruch; mit einer Spur arseniger Säure erhitzt, verbreitet sich übelriechendes Kalkodyloxyd. Giebt mit Schwefelsäure und Weingeist Essigäther von angenehmem Geruch.

b. Nicht flüchtige Säuren sind:

Kieselsäure. Wolframsäure. Titansäure.

Borsäure, Molybdänsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure (in höherer Temperatur flüchtig).

Weinsäure, schwärzt sich mit concentrirter Schwefelsäure; in höherer Temperatur zersetzt.

Tabelle V.

Bemerkungen
für die Lösung der zu untersuchenden Substanzen.

1. Die meisten Salze mit starken Säuren sind in Wasser auflöslich.

2. In Wasser unlösliche Verbindungen werden in sehr vielen Fällen durch Salzsäure, Salpetersäure (man prüfe zuerst mit verdünnter, dann erst mit concentrirter Säure), oder durch Königswasser zur Lösung gebracht. Scheiden sich Bestandtheile dabei aus, so werden dieselben für sich untersucht.

3. In manchen Fällen gelingt die Aufschliessung vermittelst concentrirter Schwefelsäure. Flussspath verwandelt sich unter Anderem in schwefelsauren Kalk und flüchtige Fluorwasserstoffsäure.

4. Zuweilen gelangt man durch Alkalien (Kali, Natron, Ammoniak), kohlensaure Alkalien oder Schwefelalkalien zum Ziele.

In Wasser und Säuren unlöslicher schwefelsaurer Baryt z. B. wird durch Digeriren mit starker kohlensaurer Natronlösung theilweise in kohlensauren Baryt und schwefelsaures Natron zerlegt. Nach dem Filtriren und Auswaschen kann man aus dem Rückstande mit Salzsäure kohlensauren Baryt lösen. Schwefelarsen wird durch Schwefelammonium aufgelöst.

5. Widersteht die Verbindung allen Lösungsmitteln, so sucht man auf trocknem Wege durch Schmelzung zum Ziele zu gelangen. Man bedient sich des kohlensauren Natrons (in der Regel etwa 4 Theile), zuweilen unter Zusatz von Salpeter, wenn gleichzeitig oxydirt werden soll, seltener des sauren schwefelsauren Kali's, oder des Boraxes. Die geschmolzene Masse ist in Wasser ganz löslich (z. B. mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzener Titaneisenstein), oder nur theilweise löslich, der Rückstand löst sich dann aber meist in Säuren. Schwefelsaurer Baryt, Strontian und schwefelsaures Bleioxyd geben, mit **4 Th.** kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, in Wasser lösliches

schwefelsaures Natron und in Salz- oder Salpetersäure lösliche kohlensaure Salze. Mit Soda aufgeschlossene Silicate behandelt man mit Salzsäure, dampft vorsichtig zur Trockne ein und bringt darauf durch verdünnte Salzsäure alle Bestandtheile, mit Ausnahme der Kieselsäure, in Lösung. Platintiegel verdienen bei diesen Aufschliessungen den Vorzug. Leicht reducirbare Metalle (Blei, Wismuth, Antimon), Arsen, Schwefel u. A. verderben indessen den Platintiegel unfehlbar.

Qualitative Analyse.

Besonderer Theil.

Die einfachen Stoffe

und

deren Atomgewichte.

---

*Aluminium	Al	13,75	Kalium	K	39
Antimon	Sb	122	*Kobalt	Co	30
Arsen	As	75	*Kohlenstoff	C	6
*Baryum	Ba	68,5	*Kupfer	Cu	31,75
*Beryllium	Be	7	*Lanthan	La	47
*Blei	Pb	103,5	Lithium	Li	7
Bor	B	11	*Magnesium	Mg	12
Brom	Br	80	*Mangan	Mn	27,5
*Cadmium	Cd	56	Molybdän	Mo	48
Caesium	Cs	123,5	Natrium	Na	23
*Calcium	Ca	20	*Nickel	Ni	29
*Cer	Ce	47	*Niobium	Nb	49
Chlor	Cl	35,5	*Osmium	Os	99,5
*Chrom	Cr	26	*Palladium	Pd	53
*Didym	Di	48	Phosphor	P	31
*Eisen	Fe	28	*Platin	Pt	98,5
*Erbium	E	—	*Quecksilber	Hg	100
Fluor	F	19	*Rhodium	Rh	52
Gold	Au	196	Rubidium	Rb	85,5
Jod	J	127	*Ruthenium	Ru	52
*Iridium	Ir	98,5	*Schwefel	S	16

*Selen	Se	32	*Titan	Ti	25
Silber	Ag	108	*Uran	U	60
*Silicium	Si	14	Vanadium	V	70
Stickstoff	N	14	Wasserstoff	H	1
*Strontium	Sr	44	Wolfram	W	92
*Tantal	Ta	68,5	*Yttrium	Y	35
*Tellur	Te	64	*Zink	Zn	32,5
*Terbium	Tb	—	*Zinn	Sn	59
*Thorium	Th	59,5	Zirkonium	Zr	44,5

Bemerkung. Die mit * bezeichneten Stoffe müssen neueren Untersuchungen gemäss eine Verdoppelung erfahren (vgl. meine Abhandlung: „Die Typentheorie und die Molekularformeln"). Die typischen Molekularformeln sind dementsprechend in der Folge den gebräuchlicheren älteren in eckiger Klammer zur Seite gestellt.

Gruppirung der einfachen Stoffe.

Unter den einfachen Stoffen gewisse Gruppen zu bilden, erscheint in der That wohl gerechtfertigt. Schon bei oberflächlicher Betrachtung ergiebt sich bei gewissen Elementen und deren Verbindungen eine grosse Aehnlichkeit. Folgt man hierbei den allgemeinen Erfahrungen, so kann in folgender Weise zu einander gereiht werden:

Wasserstoff.
Kalium. Natrium. Caesium. Rubidium.
Lithium. Magnesium. Lanthan. Didym.
Baryum. Strontium. Calcium.
Cer. Yttrium. Erbium. Terbium. — Beryllium. Aluminium.
Zirkonium. Titan. Tantal. Pelop. Zinn. — Kohlenstoff. — Silicium. — Bor.
Uran. Chrom. — Eisen. Mangan. Kobalt. Nickel. Zink. Cadmium.
Kupfer. Quecksilber. Blei. Silber.
Gold. — Platin. Palladium. Iridium. Rhodium. Ruthenium. Osmium.
Wismuth. Antimon. — Stickstoff. Phosphor. Arsen. — Vanadium. Wolfram. Molybdän.

Bei der Analyse kommt nun vornehmlich in Betracht, zusammenzustellen, was durch die Gruppenreagentien zusammen gefällt wird und ist darnach auch in der Folge verfahren worden, wie folgende Uebersicht zeigt.

Uebersicht.

Metalle.

I. Leichte Metalle.

Kalium. Natrium. Lithium. Ammonium. (Caesium. Rubidium.)

Metalle der Alkalien.

Baryum. Strontium. Calcium. Magnesium.

Metalle der alkalischen Erden.

Aluminium. Beryllium. — Chrom. — Zirkonium. Thorium. Yttrium. Erbium. Terbium. Cer. Lanthan. Didym. — Niob. Tantal. Titan.

Metalle der Erden.

II. Schwere Metalle.

Kobalt. Nickel. Eisen. Mangan. Zink. — Uran.

Quecksilber. Silber. Blei. Wismuth. Kupfer. Cadmium. — Palladium. Ruthenium. Rhodium. Osmium.

Gold. Platin. Iridium. — Arsen. Antimon. Zinn. — Wolfram. Molybdän. Vanadin.

Metalloide.

Wasserstoff.
Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.
Chlor. Brom. Jod. Fluor.
Stickstoff. Phosphor.
Bor. Silicium.
Kohlenstoff.

Verhalten sämmtlicher Metalle in ihren Lösungen in der Aufeinanderfolge gegen Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium und phosphorsaures Natron.

I.		II.		III.	IV.
Durch Schwefelwasserstoff werden aus saurer[1]) Lösung als Schwefelmetalle gefällt:		Durch Schwefelammonium (Schwefelkalium) werden aus neutraler chlorammoniumhaltiger[2]) Lösung gefällt:		Durch phosphorsaures Natron werden gefällt, bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak.	Nicht gefällt werden:
In Schwefelalkalien löslich: 6	In Schwefelalkalien unlöslich: 5	Als Schwefelmetalle: 4	Als Oxydhydrate: 3	2	1
Antimon. Arsen. Zinn. Gold. Platin.	Quecksilber.[3]) Silber. Kupfer.[4]) Blei. Wismuth. Cadmium.	Nickel. Kobalt. Eisen. Mangan. Zink. Uran.	Aluminium. Chrom.	Baryum Strontium. Calcium. Magnesium.	Kalium. Natrium. Lithium. (Ammonium.)
Iridium. Wolfram. Molybdän. Vanadin. Selen. Tellur.	Palladium. Osmium. Rhodium. Ruthenium.		Beryllium. Zirkonium. Thorium. Yttrium. Erbium. Terbium. Cer. Lanthan. Didym. Niob. Pelop. Tantal. Titan.		Rubidium. Cäsium.

[1]) Auch aus neutralen Lösungen. [2]) Fällen nicht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung.
[3]) In Schwefelkalium oder Schwefelnatrium löslich, beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallend. [4]) In Schwefelammonium etwas löslich.

Die Metalle und Metalloide

und

ihre wichtigsten Verbindungen bei der qualitativen Untersuchung.

A.

DIE METALLE.

Erste Abtheilung.

Die einzelnen Glieder derselben werden weder durch phosphorsaures Natron, noch durch Schwefelalkalien, noch durch Schwefelwasserstoff aus ihren Lösungen gefällt.

Erste Gruppe.

Die Metalle der Alkalien.

Kalium. Natrium. Lithium. Ammonium. Rubidium. Caesium.

Kalium. K. Weisses, glänzendes Metall, welches sich sehr leicht oxydirt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und lässt sich mit dem Messer schneiden, bei 25° halbflüssig, bei 55° ganz flüssig. Bei Rothglühhitze destillirt es; sein Dampf ist grünlich. Kalium zersetzt das Wasser mit grosser Heftigkeit, selbst Stickoxydul und Stickoxyd, Kohlensäure und Kohlenoxyd in der Rothglühhitze. Es verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Spec. Gew. 0,865 bei 15°.

Natrium. Na. Dem Kalium ähnlich. Es ist leichter flüchtig, sein Dampf farblos. Bei 60° wird es weich, bei 90° flüssig. Zersetzt das Wasser minder heftig, wie das Kalium. Spec. Gew. 0,972 bei 15°.

Lithium. Li. Silberweiss. Es ist härter als die beiden vorhergehenden Metalle und schmilzt erst bei 180°. Durch Wasser wird es leicht zersetzt, verhältnissmässig langsam von concentrirter Schwefelsäure. Spec. Gew. 0,589 bei 15°.

Ammonium. NH^4. Zerfällt im freien Zustande sogleich in $NH^3 + H$. Mit Quecksilber bildet es wie die anderen Alkalimetalle ein Amalgam.

Sauerstoffverbindungen.

Kaliumoxyd (Kali) KO $\left[\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta\right]$. — (Kaliumsuperoxyd KO^3?)

Natriumoxyd (Natron) NaO $\left[\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}\Theta\right]$. — (Natriumsuperoxyd NaO^3?)

Lithiumoxyd (Lithion) LiO $\left[\left.\begin{matrix}Li\\Li\end{matrix}\right\}\Theta\right]$

Ammoniumoxyd (Ammon, oft schlechtweg Ammoniak genannt) NH^4O $\left[\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}\Theta\right]$

Hydrate. Die Alkalien kommen in der Regel nur im wasserhaltigen Zustande vor.

Kalihydrat. KO.HO $\left[\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right]$ Stellt geschmolzen eine weisse krystallinische Masse dar, welche äusserst löslich in Wasser ist und an der Luft durch Aufnahme von Wasser — gleichzeitig wird Kohlensäure absorbirt — bald zerfliesst.

Natronhydrat. NaO.HO. $\left[\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right]$ Gleicht ganz dem Kalihydrat. An der Luft wird es feucht, durch Aufnahme von Kohlensäure aber allmälig wieder fest, da das kohlensaure Natron nicht zerfliesslich ist.

Lithionhydrat. LiOHO. $\left[\left.\begin{matrix}Li\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right]$ wird an der Luft nicht feucht und ist in Wasser viel schwerer löslich als die beiden vorhergehenden.

Ammoniumoxydhydrat NH^4O. $\left[\begin{matrix} NH^4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ Besteht nur in wässriger Lösung (Ammoniakflüssigkeit).

Die wässrigen Lösungen der Alkalien bläuen geröthetes Lackmuspapier und färben das Curcumapapier braun.

Käufliches Kali- und Natronhydrat sind in der Regel nicht rein, sie enthalten namentlich Spuren von Chlorverbindungen und schwefelsauren Salzen. Kohlensaures Kali aus verkohltem reinem Weinstein und kohlensaures Natron aus reinem doppeltkohlensaurem sind die besten Materialien um reine Hydrate zu erhalten. Werden käufliches Aetzkali oder Aetznatron wiederholt mit Weingeist behandelt, so bleibt der grösste Theil der verunreinigenden Salze ungelöst.

Schwefelverbindungen.

Die Alkalimetalle verbinden sich mit einem oder mehreren (bis 5) Atomen Schwefel.

Den Schwefelalkalien des Handels (Schwefelleber, gewöhnlich Kaliumverbindung) sind namentlich unterschwefligsaures und schwefelsaures Alkali beigemengt.

Die in der Analyse so viel gebrauchte Schwefelammoniumflüssigkeit ist Schwefelammonium — Schwefelwasserstoff, von überschüssigem Schwefel gewöhnlich gelb gefärbt.

Auf Zusatz von Säuren entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der Schwefel fällt aus:

$$(NH^4S.HS + xS) + HCl = NH^4Cl + 2HS + xS.$$

Eine Auflösung von einfach Schwefelalkali (Schwefelkalium) erhält man, wenn man die Alkalilösung in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit Schwefelwasserstoff sättigt und den anderen dann hinzufügt:

$$KOHO + 2HS = KS.HS + 2HO.$$
$$KOHO + KS.HS = 2KS + 2HO.$$

Die Auflösungen der Schwefelalkalien reagiren alkalisch, sie bläuen daher geröthetes Lackmuspapier und färben Curcumapapier braun.

Salze.

Die Salze der Alkalien sind in der Regel farblos und zum grössten Theile in Wasser löslich.

Kohlensaure Salze.

Die Lösungen der wässrigen kohlensauren Alkalien reagiren alkalisch, am schwächsten das kohlensaure Lithion.

Kohlensaures Kali. $KO\,CO^2$. $\left[\left.\begin{matrix}C''O\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$ Zerfliesslich, krystallirt nur schwierig.

Die Potasche ist mehr oder weniger unrein; sie enthält namentlich Chloralkalien, schwefelsaure Alkalien, Cyankalium, Kieselsäure, selbst Kalk und Magnesia, ausserdem Wasser.

Kohlensaures Natron. $NaO\,CO^2$. $\left[\left.\begin{matrix}C''O\\Na\end{matrix}\right\}O^2\right]$ (Soda).

Krystallisirt $NaO\,CO^2 + 10\,HO$. $\left[\left.\begin{matrix}C''O\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2 + 10\,H^2O\right]$ in grossen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems. Zerfliesst nicht an der Luft und verliert beim Erhitzen das Wasser[1]) (calcinirte Soda).

Kohlensaures Lithion. $LiO\,CO^2$ $\left[\left.\begin{matrix}C''O\\Li^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$ ist weiss und krystallinisch, in Wasser wenig löslich.

Kohlensaures Ammoniak. Das gewöhnliche kohlensaure Ammoniak $2\,NH^4O\,.\,3\,CO^2$ ist ein weisses krystallinisches leicht flüchtiges Salz. Unter Entwickelung von NH^3 geht es in doppelt kohlensaures Ammoniak über.

Haloidsalze.

Sie besitzen einen salzigen Geschmack, sind schmelzbar und in höherer Temperatur mehr oder weniger flüchtig.

Chlorkalium. KCl. Krystallisirt in farblosen Würfeln. 100 Th. Wasser lösen bei 12° 32 Theile, bei 100° 59,4 Th.

Bromkalium KBr, und Jodkalium KJ krystallisiren in mehr oder weniger undurchsichtigen glänzenden Würfeln. 100 Th. Wasser lösen bei 12° 5,136 Th. Jodkalium[2]).

---

[1]) Bei Schmelzungen mit Alkalien und kohlensauren Alkalien bedient man sich des Platin- oder Silbertiegels. Lithion verdirbt auch das Platin.

[2]) Das Jodkalium enthält nicht selten eine Spur jodsaures Kali, die Auflösung wird dann durch einige Tropfen Schwefel- oder Salzsäure gebräunt. Für genaue Versuche, etwa bei Titrationen, ist solches Salz zu verwerfen.

KCl, KBr und KJ sind in Weingeist löslich.

Chlornatrium (Kochsalz). NaCl. Krystallisirt in Würfeln. Gewöhnlich sind eine Menge kleiner Würfel so gruppirt, dass eine hohle vierseitige Pyramide mit treppenförmigen Wänden gebildet wird.

Die Krystalle schliessen in der Regel etwas Wasser ein, welches sie beim Erhitzen unter Verknistern (Decrepitiren) verlieren. 100 Th. Wasser lösen bei 20^0 35,8 Th., bei 100^0 39,6 Th.; heisses Wasser löst nur wenig mehr. In Weingeist ist das Chlornatrium fast unlöslich.

Das Kochsalz ist gewöhnlich nicht rein. Bestandtheile der Salzsoolen sind ihm mehr oder weniger beigemengt; das zerfliessliche Chlormagnesium macht es feucht.

Chlorlithium. LiCl. Weisses, in Wasser sehr leicht lösliches, zerfliessliches Salz. Es kann mit 4 HO krystallisirt erhalten werden. In Weingeist löslich.

Chlorammonium (Salmiak). NH^4Cl. Krystallisirt regulär, vorherrschend ist die Leucitoëderform; der käufliche Salmiak ist faserig krystallinisch. Er lässt sich schon bei mässig hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigen. 100 Th. Wasser lösen 36 Th. bei gewöhnlicher Temperatur; 1 Th. Salmiak löst sich in eben so viel kochendem Wasser. In Weingeist schwer löslich.

Schwefelsaure Salze.

Sie schmelzen in höherer Temperatur, sind aber in der Glühhitze nicht so leicht flüchtig wie die Chloralkalien. Das schwefelsaure Ammoniak ist unter Zersetzung schon bei einer weniger hohen Temperatur flüchtig.

Schwefelsaures Kali. $KOSO^3$. $\left[\left.\begin{matrix}S''O^2\\K^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$ Krystallisirt rhombisch, gewöhnlich in kleinen doppeltsechsseitigen, farblosen Pyramiden von salzigem, bitterem Geschmack. Beim Erhitzen decrepitirt es. 100 Th. Wasser lösen bei 12^0 10 Th., bei 100^0 26 Th. In Weingeist ist es unlöslich.

Schwefelsaures Natron. $NaOSO^3$. $\left[\left.\begin{matrix}S''O\\Na^2\end{matrix}\right\}O^2\right]$ (Glaubersalz). Krystallisirt mit 10 HO in farblosen monoklinoëdrischen Krystallen (gestreifte Säulen), von kühlendem bitterem Geschmack.

Sie verwittern an der Luft und schmelzen schon bei 33° in ihrem Krystallwasser. 100 Th. Wasser lösen bei 18° 48 Theile, bei 33° 332 Theile, über 33° nimmt die Löslichkeit wieder ab, da das alsdann entstandene wasserfreie Salz eine geringere Löslichkeit besitzt.

Das wasserfreie Salz ist in Weingeist unlöslich.

Wenn schwefelsaures Kali oder Natron mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt wird, so lange Schwefelsäure und Wasser weggehen, so erhält man leicht schmelzbare saure Salze: $KO.2SO^3$ und $NaO.2SO^3$, welche sich ihres Säureüberschusses wegen zum Aufschliessen mancher Substanzen vortrefflich eignen.

Das zweite Aequivalent SO^3 entweicht erst in hoher Temperatur.

Schwefelsaures Lithion. $LiOSO^3 \left[\left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ Li^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$ Krystallisirt mit 1 HO in glänzenden rhombischen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser, auch löslich in Weingeist.

Schwefelsaures Ammoniak. NH^4OSO^3. $\left[\left.\begin{matrix} \overset{''}{S}O^2 \\ (NH^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$

Es ist isomorph mit schwefelsaurem Kali. Die Krystalle schmecken salzig, schmelzen bei 140° und werden in höherer Temperatur zersetzt. Die Zersetzungsprodukte sind Ammoniak, Wasser, schweflige Säure, Stickgas, ein kleiner Theil sublimirt unzersetzt. Schwefelsaures Ammoniak löst sich in der doppelten Menge kalten und in der gleichen Menge kochenden Wassers, in Weingeist ist es unlöslich.

Salpetersaure Salze.

Die salpetersauren Salze der fixen Alkalien schmelzen in schwacher Glühhitze, in höherer Temperatur wird die Salpetersäure zersetzt und es bleibt zuletzt ätzendes Kali, mehr oder weniger rein.

Das salpetersaure Ammoniak zerlegt sich in der Hitze nach der Gleichung:

$NH^4O\ NO^5 = 4\,HO + 2\,NO.$

Die salpetersauren Alkalien verpuffen beim Erhitzen mit dem Löthrohr auf der Kohle.

Salpetersaures Kali. $KO\,NO^5 \left[\begin{matrix} N\Theta^2 \\ K \end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ (Salpeter). Krystallisirt rhombisch (unter Umständen auch rhomboëdrisch), gewöhnlich in langen sechsseitigen, gestreiften Säulen von kühlendem, etwas bitterem Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt er leicht, die geschmolzene Masse erstarrt krystallinisch. Ist der Salpeter mit anderen Salzen, namentlich Chlornatrium, auch schwefelsauren Alkalien u. a. verunreinigt, so wird die Eigenschaft des geschmolzenen Salzes, krystallinisch zu erstarren, bedeutend vermindert.

100 Th. Wasser lösen bei 18° 29 Th., bei 97° 236 Th.

In Weingeist ist er sehr wenig löslich.

Salpetersaures Natron. $NaO\,NO^5. \left[\begin{matrix} N\Theta^2 \\ Na \end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ (Natronsalpeter, Chilisalpeter). Krystallisirt in Rhomboëdern. Sein Geschmack ist dem des Salpeters ähnlich, doch etwas bitterer. Er ist leichter löslich wie der Kalisalpeter (1 Theil Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur fast eben so viel von dem Salz) und wird an der Luft feucht. Das natürlich vorkommende Salz ist namentlich durch Chlornatrium, salpetersaure Magnesia und Kalk verunreinigt.

Sehr wenig löslich in Weingeist.

Salpetersaures Lithion. $LiO\,NO^5. \left[\begin{matrix} N\Theta^2 \\ Li \end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ Krystallisirt schwer, ist zerfliesslich und auch in Weingeist löslich.

Salpetersaures Ammoniak. $NH^4O\,NO^5. \left[\begin{matrix} N\Theta^2 \\ NH^4 \end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ Isomorph mit salpetersaurem Kali. Schmeckt kühlend und scharf bitter, ist sehr leicht löslich in Wasser und zerfliesslich, in Weingeist fast unlöslich.

Nachweisung der Alkalien auf trocknem Wege.

1. Schmilzt man eine Probe eines Alkalisalzes am Ende des Platindrahtes an und führt dieselbe in die Löthrohrflamme, so erhält letztere verschiedene Färbungen. Durch Befeuchten der Probe mit einem Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Reaction häufig deutlicher.

a) Kali färbt violett.

b) Natron intensiv gelb. Ein mit der Pincette neben die Flamme gehaltener kleiner Krystall von saurem chrom-

saurem Kali erscheint farblos, ebenso ein am Ende eines weissen Papierstreifens mit Quecksilberjodid aufgetragener rother Fleck.

Die violette Kaliflamme wird schon durch eine verhältnissmässig geringe Menge Natron verdeckt.

c) Lithion färbt schön carminroth. Natron in nicht zu geringer Menge verändert die Farbe in orangeroth.

Einige lithionhaltige Mineralien zeigen die Reaction direkt, andere erst wenn der Probe 1 Theil Flussspath und 2 Theile saures schwefelsaures Kali zugesetzt worden.

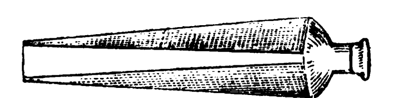
d) Ammoniak färbt die Löthrohrflamme schwach violett.

2. Man kann auch eine Probe des zu prüfenden Salzes oder dessen Auflösung in einer Porzellanschaale mit Weingeist (und einigen Tropfen Salzsäure) übergiessen, diesen wo möglich an einem dunklen Orte anzünden und dabei mit dem Glasstabe umrühren: Die Farbe tritt ebenfalls hervor, besonders wenn der meiste Weingeist abgebrannt ist.

3. Schöne Farben erhält man auf folgende Weise: Filtrirpapier wird mit einer Mischung von 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 5 Theilen starker Salpetersäure übergossen, 10 Minuten damit in Berührung gelassen, mit kaltem, darauf mit warmem destillirtem Wasser sehr gut ausgewaschen und getrocknet. Tränkt man ein solches Papierchen mit der Lösung eines Alkalisalzes, am besten eines Chloralkalis, formt ein Kügelchen daraus, trocknet und entzündet dasselbe, so färbt das betreffende Alkali die Flamme sehr intensiv.

4. Löthrohrversuche nach Bunsen. Setzt man der Bunsen'schen Gaslampe einen Schornstein aus Eisenblech von der Grösse wie er bei der Berzelius'schen Glühlampe gebraucht wird, aber von conischer Form, nämlich unten etwa 55 mm, oben 30 mm weit, auf, so erhält man eine fast gar nicht leuchtende, sehr heisse Flamme, deren Temperatur im Inneren, in der Gegend wo der Schornstein aufhört, bis 2300° beträgt.

Fig. 5.



Alkalisalze verflüchtigen sich in derselben mehr oder weniger rasch.

Man füllt ein hohles, 40 mm hohes Glasprisma[1]), dessen Hauptschnitt ein Dreieck mit 2 Seiten von 150 mm und 1 Seite von 35 mm Länge bildet, mit verdünnter Indigosolution (1 Th. Indigo wird in 8 Th. rauchender Schwefelsäure aufgelöst, mit 1500—2000 Th. Wasser verdünnt und filtrirt); sodann befestigt man an einem Stativ einen Platindraht, so dass dessen zu einem Oehr umgebogenes Ende leicht in den heissesten Theil der Flamme, den Schmelzraum, geführt werden kann. Wird nun eine Probe der zu untersuchenden Substanz an dem Platindraht in den Schmelzraum gebracht und während der Verflüchtigung das Glasprisma vor dem Auge vorbeigeführt, so beobachtet man Folgendes:

a) Natronverbindungen ertheilen der Flamme, abgesehen von den schwach leuchtenden Strahlen, welche vom glühenden Platin ausgehen, keine besondere Färbung.

b) Kalisalze färben die Flamme, durch die dünnste Schicht des Prismas betrachtet himmelblau, dann violett, durch die dickeren Schichten bis zum Ende hindurch carminroth.

   Natron verdeckt die Reaction nicht.

c) Reine Lithiumsalze färben die Flamme rein carminroth, auch durch die dünnsten Schichten hindurch. Führt man allmählig die dickeren Schichten des Prismas vor dem Auge vorbei, so nimmt die Färbung ab, bis sie allmählig ganz verschwindet. Dieser Punkt wird am Prisma durch eine Marke bezeichnet.

d) Mit Hülfe der Marke kann man Kali neben Lithion auffinden. Durch die dünnen Schichten tritt die rothe Färbung des Lithions hervor, welche gegen die Marke zu der ähnlichen Kalifärbung immer mehr Platz macht, bis jenseits der Marke durch die dickeren Schichten nur die rothe Kalifärbung noch hervortritt.

   Die Reactionen sind sehr scharf und gelten noch für äusserst geringe Alkalimengen.

e) Auf Natron prüft man mit einem am Ende mit Quecksilberjodid bestrichenen weissen Papierstreifen. Dieser wird an einem am Schornstein dicht neben der Flamme

---

[1]) Von Mechanikus Desaga in Heidelberg zu beziehen.

angebrachten eisernen Schenkel befestigt. Die sich verflüchtigende Natronverbindung lässt den rothen Fleck des Papiers farblos erscheinen.

Silicate werden auf Alkalien geprüft, indem man eine Probe mit etwas Gyps am Platindraht anschmilzt und in den Schmelzraum führt. Das kieselsaure Alkali setzt sich mit dem schwefelsauren Kalk in kieselsauren Kalk und schwefelsaures Alkali um, welches letztere leicht die Reaction giebt.

Reactionen der Alkalien in ihren Lösungen.

1. *Kali.*

1. Platinchlorid bewirkt einen gelben krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid $KCl.\ PtCl^2$, in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren erst nach einiger Zeit oder auf Zusatz von Weingeist. In Weingeist und Aether ist er unlöslich (quantitative Bestimmung des Kalis). 1 Th. $KClPtCl^2$ löst sich in 12,000 Th. Weingeist von 97,5 Proc. Der Niederschlag entsteht in neutraler und saurer Lösung; eine alkalische Lösung säure man vor der Fällung an, überhaupt fällt man am besten aus schwach salzsaurer Lösung. Nach dem Glühen bleibt KCl und Pt zurück.

2. Weinsäure. Fällung eines körnig-krystallinischen Niederschlages, saures weinsaures Kali (Weinstein). $C^8H^4O^{10}.KOHO\cdot$

$$\left[\begin{matrix}\overset{''}{C^4H^4O^4} \\ K.H\end{matrix}\right\} O^2\right]$$

Die zu prüfende Lösung darf nicht zu verdünnt sein, auch befördert Erwärmen die Auflösung des Niederschlages, welcher 240 Th. Wasser von 12^0 und nur 15 von 100^0 zur Lösung bedarf; in Weingeist ist er unlöslich.

Schütteln oder Bewegen der Flüssigkeit mit dem Glasstabe befördert die Bildung des Niederschlages.

Starke Säuren und Alkalien lösen ihn auf, sehr saure oder alkalische Flüssigkeiten werden daher zweckmässig zuerst neutralisirt. Weinsäure ist immer im Ueberschuss zuzusetzen, da das neutrale weinsaure Kali in Wasser leicht löslich ist.

Saures schwefelsaures Kali wird durch Weinsäure nicht gefällt.

Da die Reaction mit Weinsäure in sehr sauren Kalilösungen unter Umständen fehlschlagen kann, wendet man statt der Weinsäure mit Vortheil auch das saure weinsaure Natron als Reagens an. In einer Lösung, welche 0,1—0,2 % schwefelsaures Kali enthält, giebt dieses noch Reaction.

3. Kieselfluorwasserstoffsäure. Es fällt ein gelatinöser, durchscheinender, opalisirender Niederschlag, Kieselfluorkalium, $KF . SiF^2$. $[K^2F^2 . SiF^4]$. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Alkalische Flüssigkeiten säure man vor dem Fällen schwach an. Der Niederschlag ist in Weingeist unlöslich, die Abscheidung wird daher durch Weingeist befördert. Nach dem Trocknen erhält man ein zartes weisses Pulver. Beim Glühen wird Fluorsilicium entwickelt, mit conc. Schwefelsäure erhitzt entweicht Fluorwasserstoff und Fluorsilicium.

4. Eine Auflösung von Ueberchlorsäure fällt weisses krystallinisches überchlorsaures Kali, $KO\,ClO^7$ $\left[\left.\begin{matrix}Cl\,\Theta^3\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right]$

5. Ein vortreffliches Reagens auf Kali ist noch die Auflösung von Pikrinsäure, $C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\ (NO^4)^3\end{matrix}\right. H.O^2$ $\left[\Theta^6\left\{\left.\begin{matrix}H^2\\ (N\Theta^2)^3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\right.\right]$ in Weingeist.

Es fällt gelbes krystallinisches pikrinsaures Kali $C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\ (NO^4)^3\end{matrix}\right. K.O^2$ $\left[\Theta^6\left\{\left.\begin{matrix}H^2\\ (N\Theta^2)^3\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\right.\right]$ in Wasser sehr schwer löslich.

2. *Natron.*

Platinchlorid, Weinsäure und Pikrinsäure fällen Natronlösungen nicht.

1. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kieselfluornatrium $NaF . SiF^2$ $[Na^2F^2 . SiF^4]$ unter denselben Umständen wie bei Kali.

Das Kieselfluornatrium ist durchscheinend, aber nicht opalisirend und erscheint unter dem Mikroskop krystallinisch (Unterschied von Kali). Die zu fällende Lösung darf nicht zu verdünnt sein.

In Weingeist ist das Salz unauflöslich.

2. Eine Lösung von antimonsaurem Kali fällt weisses antimonsaures Natron, $NaO . SbO^5 \left[\left.\begin{matrix}Sb\,\Theta^2\\Na\end{matrix}\right\}\Theta\right]$ Die Lösung darf neutral oder schwach alkalisch reagiren, aber nicht zu verdünnt sein. Aus verdünnteren Lösungen setzt sich langsam ein krystallinischer Niederschlag ab. Die Reaction ist indessen, da das antimonsaure Kali so leicht aus anderen Ursachen gefällt werden kann, für Natron nicht entscheidend.

Das Natron wird in der Regel als Chlornatrium oder besser als schwefelsaures Natron bestimmt.

3. *Lithion.*

Platinchlorid und Weinsäure sowie antimonsaures Kali erzeugen keine Fällung.

1. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt weisses Kieselfluorlithium, LiF, SiF^2, $[Li^2F^2 . SiF^4]$, schwer löslich in Wasser, überhaupt den analogen Salzen von Kalium und Natrium sich ähnlich verhaltend.

2. Alkoholische Pikrinsäurelösung bewirkt wie bei Kali einen gelben Niederschlag von pikrinsaurem Lithion:

$$C^{12}\left\{\begin{matrix}H^2\\(NO^4)^3\end{matrix}\right. Li . O^2 \left[\Theta^6\left\{\begin{matrix}H^2\\(N\Theta^2)^3\\Li\end{matrix}\right\}\Theta\right]$$

3. Kohlensaure Alkalien. Kohlensaures Natron fällt in concentrirter Lösung weisses, körnig krystallinisches kohlensaures Lithion,

$$Li\,OCO^2 \left[\left.\begin{matrix}C''\Theta\\Li^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$$

löslich in viel Wasser.

Wird eine concentrirte Chlorlithiumlösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und ein Stück kohlensaures Ammoniak in die Flüssigkeit gelegt, so scheidet sich das Lithion als kohlensaures Salz aus.

4. Phosphorsaures Natron erzeugt in nicht zu verdünnten neutralen Auflösungen einen weissen, körnigen Niederschlag von phosphorsaurem Lithion,

$$3\,LiO . PO^5 + HO, \left[2\left.\begin{matrix}P'''\Theta\\Li^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 + H^2\Theta\right]$$

vollständiger beim Kochen. Die überstehende Flüssigkeit reagirt sauer:

$$3\,\mathrm{LiCl} + \left.\begin{matrix}2\,\mathrm{NaO}\\ \mathrm{HO}\end{matrix}\right\}\mathrm{PO^5} = 3\,\mathrm{LiO},\ \mathrm{PO^5}.\mathrm{HO} + 2\,\mathrm{NaCl} + \mathrm{HCl}.$$

Fügt man daher vorsichtig einige Tropfen Natron oder noch besser Ammoniak hinzu, so erfolgt vollständigere Ausscheidung.

Der Niederschlag verliert das Wasser bei 100°; er ist in ammoniakhaltigem Wasser schwerer löslich als in reinem.

Das Lithion wird als schwefelsaures Lithion bestimmt. Chlorlithium verwandelt sich beim Glühen theilweise in kaustisches Lithion.

4. *Ammoniak.*

1. Platinchlorid. Das Ammonium NH^4 verhält sich in den Auflösungen gegen Fällungsmittel zum Theil ähnlich wie das Kalium.

Ammoniumplatinchlorid, $NH^4Cl.PtCl^2$, hellgelb, schwer, in Wasser etwas löslich, in Weingeist und Aether unlöslich, wird am besten aus schwach salzsaurer Lösung gefällt. Verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag auf Zusatz von Weingeist. 1 $NH^4Cl.PtCl^2$ ist löslich in 26,500 Th. Alkohol von 97,5 Proc.

Das Salz hinterlässt beim Glühen unter Verbreitung von Salmiakdämpfen Platin (wird das Kaliumplatinchlorid geglüht, so kann man dem rückständigen Platin durch Wasser Chlorkalium entziehen).

Bestimmung des Ammoniaks als $NH^4Cl.PtCl^2$.

2. Weinsäure. Auch dieses Reagens verhält sich gegen Ammoniak ähnlich wie gegen Kali, aber das saure weinsaure Ammoniak, $C^8H^4O^{10}.NH^4O.HO$, $\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{\Theta^4\overset{''}{H}^4\Theta^4}\\ \mathrm{NH^4.H}\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$ ist leichter in Wasser löslich, man erhält daher vorzugsweise in concentrirten Lösungen den körnigen und krystallinischen Niederschlag.

Säuren und Alkalien lösen ihn auf. Auf dem Platinblech geglüht wird nach einiger Zeit alles verflüchtigt.

3. Molybdänsäure — Phosphorsäure. Eine salpetersaure oder salzsaure Auflösung von Molybdänsäure und phosphor-

saurem Natron bewirkt in der angesäuerten ammoniakhaltigen Flüssigkeit einen gelben körnigen Niederschlag von phosphorsäurehaltigem gewässertem molybdänsaurem Ammoniak. Kochen befördert die Bildung des Niederschlags, sehr verdünnte Lösungen nehmen wenigstens eine grünlichgelbe Färbung an.

Die Verbindung ist in Alkalien löslich.

4. Quecksilbersalze.

a) freies Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak werden durch salpetersaures Quecksilberoxydul schwarz gefällt — schwarzer Präcipitat, eine Verbindung von Quecksilberoxydul, Ammoniak und Salpetersäure, durchschnittlich $2\,Hg^2O\,.\,NH^3\,.\,NO^5$ (vielleicht $N\left\{\begin{matrix}H^2\\Hg^2\end{matrix}\right\}O,\,Hg^2O\,.\,NO^5$) zusammengesetzt.

b) dieselben fallen durch Quecksilberchlorid weiss — weisser Präcipitat NH^2Hg^2Cl.

Da Kali oder Natron das Quecksilberchlorid gelb fällen (Oxyd), so kann man dieses Verhalten zu einer sehr scharfen Prüfung auf Ammoniak benutzen. Man giebt Natron in zwei Proberöhrchen, und in das eine etwas von der auf Ammoniak zu prüfenden Flüssigkeit. Ist Ammoniak vorhanden, so wird es frei gemacht, einige Tropfen Quecksilberchlorid erzeugen daher eine weisse Fällung, im anderen Röhrchen eine gelbe. Die Farbenunterschiede sind besonders deutlich nach dem Absetzen der Niederschläge.

c) Eine mit Alkali versetzte Lösung von Jodquecksilber — Jodkalium wird durch sehr geringe Spuren von Ammoniak bräunlichgelb gefällt.

$$4\,(HgJ\,.\,KJ) + 3\,KO + NH^3$$
$$= \underbrace{NHg^4J}_{\text{braune Verbindung.}} + 2\,HO + 7\,KJ + HO$$

Chloralkalimetalle und Sauerstoffsalze der Alkalien wirken nicht störend auf die Reaction. Jodkalium verhindert die Reaction, wenn nicht hinreichend Aetzkali zugesetzt wird. Cyankalium und Schwefelkalium verhindern die Reaction ganz.

(Trennung des Ammoniaks von den organischen Ammoniakbasen.)

Die Probeflüssigkeit wird erhalten durch Auflösung von 2 Th. Jodkalium und 3 Th. Jodquecksilber in 20 Th. Wasser und Zufügung von 30 Th. conc. Kalilauge.

Prüfungen auf freies Ammoniak.

Durch starke Basen (Natron, Kali, Kalk ...) wird das Ammoniak aus seinen Salzen frei gemacht und zu dem Ende die zu prüfende Lösung mit Aetznatron oder ein festes Salz mit Kalk erwärmt.

Der Versuch wird im Proberöhrchen ausgeführt.

Man erkennt das Ammoniak auf folgende Weise:

a) am Geruch;
b) an der Bläuung des gerötheten Lackmuspapiers;
c) an der Bräunung des Curcumapapiers;
d) ein am Ende mit nicht rauchender Salzsäure oder Essigsäure befeuchteter, in die Nähe des sich entwickelnden Ammoniaks geführter Glasstab erzeugt weisse Nebel (Vereinigung des Ammoniaks mit der Säure zu einem festen Salz);
e) ein mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung getränktes Stückchen Löschpapier wird geschwärzt;
f) ein mit Kupfervitriollösung getränktes Papierchen wird blau.

Trennung der Alkalien von einander.

Andere Metalloxyde dürfen nicht zugegen sein.

1. Ammoniak ist bei der Untersuchung gleich anfangs nachzuweisen. Zur Trennung der fixen Alkalien müssen Ammoniakverbindungen vorher durch Glühen entfernt werden.

2. Kali und Natron. Die Lösung der Chlorüre wird mit Platinchlorid in der Porzellanschaale im Wasserbade eingedampft, mit starkem Weingeist und Aether übergossen, filtrirt und auch damit gewaschen. Kali im Niederschlage, Natron in Lösung.

3. Kali und Lithion. Ebenso.

4. Natron und Lithion.

a) Die Chlorverbindungen werden mit absolutem Alkohol und Aether behandelt. Chlorlithium löst sich auf. Man behandelt das eingedampfte Salz nochmals auf dieselbe

Weise, um noch ein wenig Chlornatrium ungelöst zu lassen;

b) die ganz concentrirte Lösung beider wird mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit vermischt und ein Stück kohlensaures Ammoniak hineingegeben.

Das kohlensaure Lithion scheidet sich langsam aus, indem das kohlensaure Ammoniak, zum Theil in Chlorammonium verwandelt, sich auflöst.

Das kohlensaure Lithion wird mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gewaschen und nachher in Chlorlithium oder schwefelsaures Lithion verwandelt.

c) Man kann auch das Lithion, wie wir oben gesehen, mit phosphorsaurem Natron fällen. 1 Theil $3\,LiO\,.\,PO^5 + HO$ ist löslich in 2539 Th. reinem und 3920 Th. ammoniakalischem Wasser.

4) Kali, Natron und Lithion. Ersteres durch Platinchlorid, letzteres wie in 3.

Zusätze.

1.

Lithionhaltige Mineralien.

Die Anzahl der Mineralien, welche Lithion in nachweisbarer Menge enthalten, ist gering, und zwar sind die wichtigsten die folgenden:

1. Triphylin $3\,RO\,PO^5$ Phosphat von Eisen-Manganoxydul, Kalk; Lithion, Kali und Natron.
2. Lithionhaltige Glimmer vergl. III. No. 60.
3. Spodumen $3\,RO\,.\,3\,SiO^2 + 4\,Al^2O^3\,.\,12\,SiO^2$ (?)
4. Petalit $3\,RO\,.\,6\,SiO^2 + 4\,Al^2O^3\,.\,24\,SiO^2$ (?)

Der Triphylin giebt verhältnissmässig die reichste Ausbeute. Er enthält 5—8 Procent Lithion.

Fundort: Bodenmais in Baiern.

Gewinnung von Lithion aus Triphylin.

Das feingepulverte Mineral wird in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst. Man giesst von dem unlöslichen Rückstande in eine Porzellanschaale ab, dampft ein

und erhitzt den Rückstand scharf auf dem Sandbade. Die meiste Phosphorsäure und das Eisenoxyd bleiben beim Behandeln mit Wasser ungelöst. Zum Filtrat wird Kalkmilch gesetzt und unter Luftzutritt erwärmt. So fällt das Manganoxyd und phosphorsaurer Kalk. In der Flüssigkeit ist nur noch Kalk und die Alkalien vorhanden. Man fällt den Kalk mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak aus, verdampft das Filtrat und schmilzt den Rückstand.

Beim Behandeln mit absolutem Weingeist und Aether wird das Chlorlithium gelöst, Chlornatrium und etwas Chlorkalium bleiben zurück.

Man lässt das Salzgemenge mehrere Tage im verschlossenen Kolben mit dem Aether-Alkohol in Berührung, damit das Chlorlithium vollständig ausgezogen werde.

Man braucht nur zu verdampfen, um das Chlorlithium zu gewinnen, welches indessen nochmals mit Aether-Alkohol behandelt wird, um es möglichst frei von Chlornatrium zu erhalten.

2.

Tabelle
für den
Gehalt der Kalihydratlösung.

Spec. Gew.	Procente KO.
1,68	51,2
1,60	46,7
1,52	42,9
1,47	39,9
1,44	36,8
1,42	34,4
1,39	32,4
1,36	29,4
1,32	26,3
1,28	23,4
1,23	19,5
1,19	16,2
1,15	13,0
1,11	9,5
1,06	4,7

Tabelle
für den
Gehalt der Natronhydratlösung.

Spec. Gew.	Procente.
2,00	77,8
1,85	63,6
1,72	53,8
1,63	46,6
1,56	41,2
1,50	36,8
1,47	34,0
1,44	31,0
1,40	29,0
1,36	26,0
1,32	23,0
1,29	19,0
1,23	16,0
1,18	13,0
1,12	9,0
1,06	4,7

3.

Flüchtigkeits-Verhältniss einiger Alkaliverbindungen.

Kohlensaures Natron = 1 (nach Bunsen).

Schwefelsaures Natron . .	0,77
Schwefelsaures Lithion . .	0,89
Schwefelsaures Kali . . .	1,21
Kohlensaures Natron . . .	1,00
Kohlensaures Lithion . .	1,70
Kohlensaures Kali	2,30
Chlornatrium	6,57
Chlorlithium	8,36
Chlorkalium	15,33
Borsäure	0,84
Borax	1,02
Phosphorsäure	23,00
Phosphorsaures Natron . .	0,12

4.

Rubidium und Caesium.

Bunsen und Kirchhoff haben bei ihren Analysen durch Spectralbeobachtungen zwei neue Alkalimetalle entdeckt. Sie finden sich in sehr kleiner Menge in den meisten Salzsoolen, Rubidium wird am besten aus dem Lipidolith erhalten. Die Chlorplatin-Verbindungen beider sind äusserst schwer in Wasser löslich. Behandelt man aus obigen Materialien erhaltenes Kaliumplatinchlorid wiederholt mit wenig heissem Wasser, so bleiben die Platindoppelsalze der beiden Metalle schliesslich zurück. Caesium ist noch spärlicher wie Rubidium vorhanden, die genannten Forscher erhielten es aus der Dürkheimer Soole. Werden nämlich die Platinsalze reducirt und die durch Ausziehen und Verdampfen erhaltenen kohlensauren Verbindungen mit absolutem Alkohol behandelt, so löst sich das kohlensaure Caesiumoxyd.

Rubidium Rb. Atomgew. 85,35
Caesium Cs. Atomgew. 123,4

Die Hydrate und kohlensauren Salze sind zerfliesslich, das Chlorrubidium ist luftbeständig, leicht schmelzbar und flüchtig, Chlorcaesium zerfliesslich, leicht schmelzbar, etwas flüchtig. Beide krystallisiren in Würfeln, die salpetersauren Verbindungen in hexagonalen Pyramiden. Die Chlorplatinsalze stellen hellgelbe sandige Pulver (mikroskopische Octaëder) dar.

Zweite Abtheilung.

Die Glieder derselben werden durch phosphorsaures Natron in neutraler Lösung als phosphorsaure Salze gefällt, aber weder durch Schwefelalkalien noch durch Schwefelwasserstoff.

Zweite Gruppe.

Die Metalle der alkalischen Erden.

Baryum. Strontium. Calcium. Magnesium.

Baryum. Ba [Ba]. Gelbliches, glänzendes, an der Luft weiss anlaufendes Metall, welches das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und in höherer Temperatur schmelzbar ist. Spec. Gew. 1.85.

Strontium. Sr [Sr]. Gelbliches, sehr ductiles Metall, sich lebhaft in Berührung mit Wasser oxydirend und mit gelblicher Farbe verbrennend. Von concentrirter Salpetersäure wird es kaum angegriffen, leichter von verdünnter. Schmilzt bei Rothglühhitze.

Strontium besitzt grössere Verwandtschaft zum Chlor, als das Kalium. Spec. Gew. 2,54.

Calcium. Ca [Ca]. Hellgelbes, dem Glockenmetall oder dem mit Silber legirten Golde in der Farbe ähnliches, sehr ductiles Metall. An trockener Luft bleibt dasselbe eine Zeit lang unverändert. Von Wasser wird es unter stürmischer Wasserstoffentwickelung oxydirt, ebenso von verdünnten Säuren, concentrirte Salpetersäure wirkt indessen fast gar nicht auf dasselbe ein. Es

schmilzt bei Rothglühhitze und verbrennt mit grossem Glanze. Spec. Gew. 1,5778.

Magnesium. Mg [Mg]. Glänzend silberweiss und blättrig krystallinisch oder mehr grau und feinkörnig. Es bleibt an trockner Luft unverändert, wirkt auf reines Wasser nur langsam zersetzend ein, wird jedoch von salzsäurehaltigem Wasser rasch gelöst. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure greifen es in der Kälte kaum an.

Das Magnesium schmilzt schon in schwacher Rothglühhitze, und verbrennt mit blendend weissem Lichte zu Magnesia. Ein 0,1 Gr. grosses in Sauerstoff verbranntes Stück gab so viel Lichtglanz wie 110 Wachskerzen zusammen. Spec. Gew. bei 5^0 1,743.

Sauerstoffverbindungen.

Baryumoxyd (Baryt), BaO [$Ba\Theta$]. — Baryumsuperoxyd BaO^2 [$Ba\Theta^2$].

Strontiumoxyd (Strontian) SrO. [$Sr\Theta$]. — Strontiumsuperoxyd SrO^2 [$Sr\Theta^2$].

Calciumoxyd (Kalk) CaO [$Ca\Theta$]. Calciumsuperoxyd CaO^2 [$Ca\Theta^2$].

Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde, Talkerde), MgO. $\left[\left.\begin{matrix}Mg\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$

Die Oxyde sind weiss oder graulich weiss, pulverig, nicht flüchtig.

Baryt, Strontian und Kalk verbinden sich unter lebhafter Erwärmung mit Wasser. Magnesia ist ein blendend weisses mehr oder weniger lockeres Pulver. Schwach geglüht quillt sie mit Wasser zu einem Hydrat auf.

Hydrate.

Barythydrat, $BaOHO$ $\left[\left.\begin{matrix}Ba\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 . H^2\Theta\right]$ ist schmelzbar, ohne sein Wasser zu verlieren, $BaO.9HO$. Krystallisirt in grossen wohlausgebildeten quadratischen Krystallen.

Strontianhydrat, $SrOHO$ $\left[\left.\begin{matrix}Sr\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 . H\Theta\right]$ Krystallisirt $SrO.9HO$ in quadratischen Prismen.

Kalkhydrat, $CaO\dot{H}O \left[\begin{matrix}Ca \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big]$ Verliert das Wasser in der Rothglühhitze.

Magnesiahydrat, $MgOHO \left[\begin{matrix}Mg \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big]$ giebt das Wasser schon bei schwachem Glühen ab.

Die alkalischen Erden sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, auch die mit Wasser angefeuchteten Oxyde.

Löslichkeit der Hydrate in Wasser.

BaO . 9HO 1 Theil löslich in 20 Th. Wasser von 15°, in 3 Th. Wasser von 100°,
SrO . 9HO 1 Theil löslich in 50 Th. Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Th. Wasser von 100°,
CaO 1 Theil löslich in 778 Th. Wasser von 15°, in 1270 Th. Wasser von 100°,
MgO 1 Theil löslich in 55,000 kaltem oder heissem Wasser.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit Schwefel zeigen ähnliche Eigenschaften wie die Schwefelalkalien, sind indessen wenig in Gebrauch. Schwefelbaryum wird durch Auslaugen des mit Kohle reducirten Schwerspaths erhalten.

Salze.

Die meisten Salze sind farblos und die grössere Zahl in Wasser löslich.

Kohlensaure Salze.

Kohlensaurer Baryt, $BaOCO^2 \left[\begin{matrix}C''O \\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big]$ Der natürliche Witherit krystallisirt rhombisch. Das durch Fällen erhaltene Salz ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver. Mit dem Löthrohr lässt es sich zu einem farblosen Glase schmelzen, welches beim Erkalten zu einem undurchsichtigen weissen Email wird. Die Löthrohrflamme ist gelblich grün gefärbt. Die Kohlensäure entweicht schwer, erst in hoher Temperatur.

Kohlensaurer Strontian, $SrOCO^2$ $\left[\begin{matrix}\text{C̶O̶}'' \\ \text{S̶r}\end{matrix}\right\} \text{O̶}^2\Big]$ verhält sich ganz ähnlich. Kommt natürlich als rhombischer Strontianit vor, welcher mit dem Löthrohr nur an den Kanten des Probestückchens unter Aufblähen schmilzt und die Flamme dabei roth färbt.

Kohlensaurer Kalk, $CaO.CO^2$ $\left[\begin{matrix}\text{C̶O̶}'' \\ \text{C̶a}\end{matrix}\right\} \text{O̶}^2\Big]$ Natürlich als rhomboëdrischer Kalkspath und rhombischer Arragonit. Der kohlensaure Kalk schmilzt nicht vor dem Löthrohr, aber die Kohlensäure entweicht und der kaustische Kalk leuchtet sehr hell.

Kohlensaure Magnesia, $MgO\,CO^2$ $\left[\begin{matrix}\text{C̶O̶}'' \\ \text{Mg}\end{matrix}\right\} \text{O̶}^2\Big]$ Natürlich als Magnesit gewöhnlich in derben Massen. Die Kohlensäure entweicht beim Glühen noch leichter wie beim kohlensauren Kalk.

Die kohlensaure Magnesia kommt am gewöhnlichsten wasserhaltig als sogenannte Magnesia alba $3\,MgOCO^2.MgO.HO + 4HO$ oder $4\,MgOCO^2.MgOHO + 4\,HO$ oder $4\,MgOCO^2.MgOHO + 5\,HO$ vor, welche zerrieben ein blendend weisses, sehr leichtes, lockeres Pulver darstellt. Vertheilt man Magnesia alba in Wasser und leitet Kohlensäure hindurch, so bildet sich lösliche doppeltkohlensaure Magnesia.

Beim Stehen an der Luft entweicht die Hälfte der Kohlensäure, und es scheiden sich Nadeln von der Zusammensetzung $MgOCO^2 + 3\,HO$ aus.

Die kohlensauren alkalischen Erden sind in reinem Wasser fast unlöslich, noch schwerer löslich, wenn das Wasser Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält; kohlensaure Magnesia ist in Chlorammonium und anderen Ammoniaksalzen leicht löslich. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst die kohlensauren Salze leichter, indem die doppeltkohlensauren Verbindungen in Wasser ziemlich löslich sind.

Löslichkeit der kohlensauren alkalischen Erden in Wasser.

$BaOCO^2$ 1 Th. in {14,100 kaltem / 15,400 heissem} in 141,000 Ammoniak u. kohlens. ammoniakhaltigem Wasser,
$SrOCO^2$ 1 „ „ 18,000 kaltem, in 56,500 Ammoniak u. kohlens. ammoniakhaltigem Wasser,
$CaOCO^2$ 1 „ „ {10,600 kaltem / 8,800 heissem} in 65,200 Ammoniak u. kohlens. ammoniakhaltigem Wasser,
$MgOCO^2$, Magnesia alba bedarf 2,500 Th. kaltes und 9000 Th. kochendes Wasser zur Lösung.

Haloïdsalze.

Chlorbaryum, $BaCl$ $[BaCl^2]$. Krystallisirt mit 2 HO in gewöhnlich vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems. Die Krystalle sind luftbeständig, schmecken salzig bitter und wirken giftig. Das Wasser entweicht bei 100°. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 43,5 Th., in der Siedhitze fast das Doppelte.

In Alkohol ist das Salz sehr schwer löslich (1 Theil in 400), ebenso in sauren, besonders salzsauren Lösungen schwieriger auflöslich.

Chlorstrontium, $SrCl$ $[SrCl^2]$. Krystallisirt mit 6 HO in dünnen Säulen, welche sich in $^3/_4$ Gewichtstheilen kaltem, doch viel leichter in heissem Wasser auflösen. An der Luft zerfliessen sie. Sie lösen sich auch in Weingeist.

Chlorcalcium, $CaCl$ $[CaCl^2]$. Wasserfrei stellt es eine poröse, weisse, in der Rothglühhitze schmelzbare, in Wasser äusserst leicht lösliche, sehr zerfliessliche Masse dar. In der Kälte können grosse sechsseitige Säulen $CaCl + 6\,HO$ erhalten werden. Auch von Weingeist wird das Chlorcalcium aufgenommen.

Chlormagnesium, $MgCl$ $[MgCl^2]$. Stellt wasserfrei eine durchscheinende, krystallinische, schmelzbare Masse dar, welche sehr leicht in Wasser löslich und zerfliesslich ist, auch von Weingeist aufgenommen wird. Beim Glühen an der Luft verliert es allmählig Chlor und verwandelt sich in Magnesia. Krystallisirt schwierig als $MgCl + 6\,HO$.

Schwefelsaure Salze.

Sie sind nicht flüchtig und beim Glühen unveränderlich. Beim Erhitzen auf der Kohle wird eine Schwefelverbindung gebildet. So wird unlöslicher schwefelsaurer Baryt in Schwefelbaryum verwandelt, das man mit Wasser ausziehen kann.

Schwefelsaurer Baryt, $BaOSO^3 \left[\left.\begin{matrix} S''O^2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O^2\right]$ Natürlich in rhombischen, gewöhnlich tafelförmigen Krystallen. (Schwerspath.) Auf nassem Wege dargestellt ein weisses, unschmelzbares, in Wasser und Säuren ganz unlösliches Pulver.

Schwefelsaures Strontian, $SrOSO^3 \left[\left.\begin{matrix} S''O^2 \\ Sr \end{matrix}\right\} O^2\right]$ Wird als krystallisirter oder faseriger rhombischer Cölestin gefunden. Dem schwefelsauren Baryt sehr ähnlich. In Wasser fast unlöslich.

Schwefelsaurer Kalk $CaO\ SO^3 \left[\left.\begin{matrix} S''O^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2\right]$ Kommt wasserfrei als rhombischer Anhydrit und mit 2 HO als monoklinoëdrischer Gyps in säulenförmigen Krystallen oder fasrigen Aggregaten vor. Der Gyps verliert einen Theil seines Wassers bei 100—120°, den Rest erst bei 200—250°. Entwässert und mit Wasser zu einem Brei angerieben, wird dieses unter Festwerden wieder aufgenommen (Erhärten des Gypses). Er ist in Wasser schwer löslich, in Weingeist unlöslich.

Schwefelsaure Magnesia $MgO\ SO^3 + 7\ HO$ $\left[\left.\begin{matrix} S''O^2 \\ Mg \end{matrix}\right\} O^2 + 7\ H^2O\right]$ Krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und verliert langsam das Wasser, das letzte HO wird indessen erst über 200° ausgetrieben. Das wasserfreie Salz stellt eine weisse, schmelzbare Masse dar, welche in sehr hoher Temperatur etwas Schwefelsäure verliert. Das Salz hat einen kühlenden, salzig bitteren Geschmack, es ist in Wasser leicht löslich, in Weingeist beinahe unlöslich.

Löslichkeit der schwefelsauren alkalischen Erden in Wasser.

BaO SO^3 unlöslich.
SrO SO^3 1 Th. in 6900 Th. kaltem, in 9600 kochendem Wasser.
CaO SO^3 2 HO 1 Th. in 488 Th. von 0°, in 393 Th. von 35°, in 460 Th. von 100°.
MgO SO^3 . 7 HO 1 Th. in fast 2 Th. von 0°, in $1^1/_4$ Th. von gewöhnlicher Temperatur.

Salpetersaure Salze.

Sie zersetzen sich beim Glühen wie die salpetersauren Alkalien und es bleiben zuletzt die Oxyde. Sie verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle.

Salpetersaurer Baryt BaO NO^5 $\left[\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$ Krystallisirt in wasserfreien luftbeständigen Octaëdern, welche 12 Theile Wasser von 15° und 3—4 Theile siedendes Wasser zur Lösung bedürfen. Unlöslich in Weingeist.

Salpetersaurer Strontian SrO NO^5 $\left[\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ Sr\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$ Ist wasserfrei in Octaëdern, bei niederer Temperatur mit 4 HO monoklinoëdrisch krystallisirt zu erhalten. 1 Theil löst sich in 5 Theilen kalten und $^1/_2$ Theil siedenden Wassers. In Weingeist unlöslich.

Salpetersaurer Kalk CaONO^5 $\left[\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta\right]$ Krystallisirt mit 4 HO und 6 HO.

Salpetersaure Magnesia MgO NO^5 $\left[\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ Mg\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$ Krystallisirt mit 6 HO. Zerfliesslich.

Beide letzteren Salze sind leicht löslich in Wasser und auch in Weingeist auflöslich.

Uebersicht.

Reihenfolge für die Löslichkeit in Wasser.		Reihenfolge für die Löslichkeit in Weingeist.	
BaO am leichtesten löslich.	BaO SO^3 unlöslich.	BaCl fast unlöslich.	BaO NO^5, SrO NO^5 unlöslich.
SrO	SrO SO^3 fast unlöslich.	SrCl, CaCl, Mg Cl löslich.	CaO NO^5, MgO NO^5 löslich.
CaO	CaO SO^3 schwer löslich.		
MgO fast unlöslich.	MgO SO^3 leicht löslich.		

Nachweisung
der alkalischen Erden auf trockenem Wege.

1. Die Probe wird am Platindraht mit dem Löthrohr erhitzt. Die Chlorverbindungen zeigen die Reaction am schönsten und wird die Deutlichkeit derselben in manchen Fällen durch Befeuchten der Probe mit einem Tropfen Salz- oder Schwefelsäure begünstigt. Die Flamme erscheint gefärbt:

a) von Baryt gelblichgrün,

b) von Strontian schön carminroth,

c) von Kalk rothgelb,

d) Magnesia giebt keine deutliche Reaction.

Die von Kalk bewirkte röthliche Färbung kann mit einer schwachen Strontianreaction verwechselt werden. Stellt man indessen die Prüfung auf Strontian daneben an, so ist keine Täuschung möglich.

2. Auch mit Weingeist im Porzellanschälchen kann man prüfen, wie bei den Alkalien bemerkt worden, und

3. wie dort mit einem nitrirten Papierchen lebhafte Farben hervorbringen.

4. Kann zur Erkennung die Kobaltsolution dienen. Barytsalze, auf der Kohle damit befeuchtet und scharf geglüht, geben eine schmutzig ziegelrothe, Magnesiasalze eine fleischrothe Masse.

5. Die alkalischen Erden leuchten stark bei Erhitzen mit dem Löthrohr, am hellsten Kalk und Magnesia.

Reactionen der alkalischen Erden in ihren Lösungen.

1. *Baryt.*

1. Phosphorsaures Natron fällt in neutralen Lösungen weissen flockigen phosphorsauren Baryt 2 BaO . HO . PO⁵ $\left[\begin{matrix} P'''\Theta \\ \text{Ba}.aH \end{matrix}\right\} \Theta^3 \Big]$ löslich in Säuren, auch in Essigsäure. Saure Lösungen sind vor dem Fällen zu neutralisiren. Mit Schwefelsäure behandelt, bildet sich unlöslicher schwefelsaurer Baryt. Chlorammonium löst den phosphorsauren Baryt nicht unbedeutend.

2. Natron (kohlensäurefrei) schlägt aus concentrirten Lösungen Barythydrat BaO HO $\left[\begin{matrix} \text{Ba} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$ nieder, löslich in vielem Wasser.

Ammoniak bewirkt, wenn kohlensäurefrei, keine Fällung.

3. Kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak: weissen kohlensauren Baryt BaO CO^2 $\left[\begin{matrix} C''\Theta \\ \text{Ba} \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$, Salmiak wirkt etwas lösend auf den Niederschlag.

Bei den häufig vorkommenden Fällungen mit kohlensaurem Ammoniak erwärme man zur vollständigen Fällung vor dem Filtriren.

4. Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze bewirken vollständige Fällung von schwefelsaurem Baryt BaO SO^3 $\left[\begin{matrix} S''\Theta^2 \\ \text{Ba} \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$. Der schwefelsaure Baryt ist in Wasser und Säuren völlig unlöslich, nur concentrirte Schwefelsäure löst ein wenig, beim Verdünnen mit Wasser wird alles wieder niedergeschlagen.

Auch schwefelsaure Strontian- und Kalklösung fällen den Baryt sogleich.

Schwefelsaurer Baryt wird erst, nachdem die Flüssigkeit durch Erwärmen sich geklärt und der Niederschlag am Boden des Gefässes angesammelt, abfiltrirt, selbst dann geht er zuweilen trübe durchs Filtrum. (Bestimmung des Baryts.)

5. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt in neutralen und sauren Lösungen Kieselfluorbaryum $BaF . SiF^2$ [$BaF^2 . SiF^4$], farblos, durchsichtig, etwas krystallinisch, unlöslich in Weingeist; man füge daher zur vollständigen Fällung Weingeist hinzu, wodurch auch ein rascheres Absetzen des Niederschlages bewirkt wird. In Salz- und Salpetersäure ist er nicht ganz unlöslich.

1 Theil $BaF . SiF^2$ bedarf 3800 Theile kaltes Wasser (730 Theile salzsäurehaltiges) zur Lösung.

6. Chromsaures Kali fällt in neutralen Lösungen chromsauren Baryt $BaO\ CrO^3$ $\left[\begin{matrix} CrO^2 \\ Ba \end{matrix} O^2\right]$ hellgelb und pulverig, löslich in Säuren. Der Niederschlag entsteht auch in verdünnten Flüssigkeiten.

7. Oxalsaures Ammoniak bewirkt in verdünnten Auflösungen keine Fällung, aus concentrirten scheidet sich indessen weisser pulveriger oxalsaurer Baryt ab $BaO . C^2O^3 + HO$ $\left[\left.\begin{matrix} C_2''O^2 \\ Ba \end{matrix}\right\} O^2 + H^2O\right]$ leichter auflöslich in salmiakalischer Flüssigkeit. 1 Theil bedarf 200 Theile Wasser zur Lösung.

Er ist löslich in Säuren, auch in Essigsäure, und bewirkt auch Oxalsäure oder saures oxalsaures Alkali selbst in concentrirter Auflösung keine Fällung.

2. *Strontian.*

1. Phosphorsaures Natron bewirkt in neutralen Strontianlösungen einen Niederschlag von phosphorsaurem Strontian $2SrO . HO . PO^5$ $\left[\left.\begin{matrix} P'''O \\ Sr.H \end{matrix}\right\} O^3\right]$

2. Natron: Strontianhydrat $SrO . HO$ $\left[\left.\begin{matrix} Sr \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$ in concentrirter Lösung, löslich in viel Wasser. Ammoniak: keine Fällung.

3. Kohlensaure Alkalien: kohlensauren Strontian $SrO\ CO^2$ $\left[\begin{matrix}C''O\\Sr\end{matrix}\right\}O^2\Big]$. 1, 2 und 3 ganz wie bei Baryt.

4. Durch Schwefelsäure und Lösungen schwefelsaurer Salze wird weisser pulveriger schwefelsaurer Strontian $SrO\ SO^3$ $\left[\begin{matrix}SO^2\\Sr\end{matrix}\right\}O^2\Big]$ gefällt, in sehr verdünnten Auflösungen erst nach einiger Zeit, fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. (Bestimmung des Strontians.) Verdünnte Salpetersäure (mit 4,8 % Säure) und Salzsäure (von 8,5 %) lösen am reichlichsten (bei ungefähr 450 Theilen).

Schwefelsaure Strontianlösung erzeugt natürlich keine Fällung, schwefelsaurer Kalk (Gypssolution) eine solche erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen. (Unterschied von Baryt.)

5. Oxalsaures Ammoniak bewirkt in concentrirten Auflösungen sogleich, in verdünnten nach einiger Zeit eine Fällung von oxalsaurem Strontian $SrO \,.\, C^2O^3 \,.\, HO$ $\left[\begin{matrix}C^2{}''O^2\\Sr\end{matrix}\right\}O^2 + H^2O\Big]$ löslich in Säuren. Die Verbindung ist noch schwerer in Wasser löslich, wie der oxalsaure Baryt.

Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali, in nicht zu concentrirter Lösung, keine Fällung (Unterschied von Baryt.)

3. *Kalk.*

1. Phosphorsaures Natron. In neutralen Auflösungen Niederschlag von phosphorsaurem Kalk $2\cdot CaO \,.\, HO \,.\, PO^5$ $\left[\begin{matrix}P'''O\\Ca\,.\,H\end{matrix}\right\}O^3\Big]$, löslich in Säuren, auch in Essigsäure.

2. Natron: In concentrirten Lösungen Kalkhydrat $CaO\ HO$ $\left[\begin{matrix}Ca\\H^2\end{matrix}\right\}O^2\Big]$, löslich in viel Wasser. Da Baryt löslicher in Wasser ist, wie Kalk, so bewirkt auch Barythydrat in concentrirten Kalklösungen eine Fällung. Ammoniak fällt, wenn kohlensäurefrei, nicht.

3. Kohlensaure Alkalien fällen kohlensauren Kalk CaO CO^2 $\left[\begin{matrix} C''O \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2]$.

4. Durch Schwefelsäure und Lösungen vieler schwefelsauren Salze wird in nicht zu verdünnten Kalklösungen schwefelsaurer Kalk CaO $SO^3 + 2\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix} S''O^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,H^2O\right]$ niedergeschlagen, löslich in viel Wasser, unlöslich in Weingeist. Schwefelsaure Strontian- und Kalklösung bewirken natürlich keine Fällung.

5. Oxalsaures Ammoniak schlägt selbst aus verdünnten Lösungen allen Kalk als oxalsauren Kalk nieder $CaO \,.\, C^2O^3 + 2\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix} C^2''O^2 \\ Ca \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,H^2O\right]$, bei 100° getrocknet $CaO \,.\, C^2O^3 + HO$, schwach geglüht $CaO \,.\, CO^2$. Saure Lösungen werden vor dem Fällen neutralisirt. Der oxalsaure Kalk ist löslich in Salz- und Salpetersäure, dagegen unlöslich in Essigsäure (Unterschied von phosphorsaurem Kalk, von oxalsaurem Baryt und Strontian). Die Bestimmung des Kalkes geschieht gewöhnlich mit Oxalsäure.

Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali bewirken keine Fällung.

4. *Magnesia.*

1. Phosphorsaures Natron fällt aus neutralen Lösungen phosphorsaure Magnesia $2\,MgO \,.\, HO \,.\, PO^5$ mit 14 HO $\left[\left.\begin{matrix} P'''O \\ Mg.gH \end{matrix}\right\} O^3 + 7H^2O\right]$, löslich in Säuren; sehr verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. Vollständige Fällung tritt ein auf Zusatz von Ammoniak: phosphorsaure Ammoniak-Magnesia $2\,MgO \,.\, NH^4O \,.\, PO^5 + 12\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix} P'''O \\ Mg.NH^4 \end{matrix}\right\} O^3 + 6H^2O\right]$ (Bestimmung der Magnesia). Der Niederschlag entsteht zwar sogleich, die Ausscheidung ist indessen erst nach mehreren Stunden beendigt. Nach dem Glühen bleibt $2\,MgO \,.\, PO^5$. Der Nieder-

schlag ist löslich in Säuren, auch nicht ganz unlöslich in Salmiak, am wenigsten löslich in ammoniakalischem Wasser, desshalb damit auszuwaschen.

1 Th. löst sich in 15,300 Th. reinem Wasser.
„ „ „ „ 44,000 Th. ammoniakalischem Wasser.
„ „ „ „ 7,500 Th. Salmiak enthaltendem Wasser.
„ „ „ „ 15,600 Th. Salmiak und Ammoniak enthaltendem Wasser.

2. Natron fällt Magnesiahydrat MgO HO $\left[\begin{matrix}Mg\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2\Big]$, auch in verdünnten Lösungen, fast unlöslich in Wasser. Erwärmen der Lösung bewirkt raschere Fällung. Baryt- und Kalkwasser verhalten sich ähnlich. Ammoniak fällt die Hälfte der Magnesia aus der Lösung, z. B.

$$2\ MgCl + NH^3.2\ HO = \underbrace{(MgCl.NH^4Cl)}_{\text{lösliches Doppelsalz.}} + MgO.HO$$

Aus saurer Lösung entsteht durch Ammoniak keine Fällung.

3. Kohlensaures Natron: weisse basisch kohlensaure Magnesia (Magnesia alba) von verschiedener Zusammensetzung. Wird schwefelsaure Magnesia mit kohlensaurem Natron gefällt so enthält der Niederschlag, bei 100° getrocknet:

$$4\ MgO\ CO^2 + MgO\ HO + 4\ HO.$$

Vollständige Fällung tritt beim Erwärmen ein. Vertheilt man Magnesia alba in Wasser und leitet Kohlensäure durch die Lösung, so bildet sich lösliche doppelt kohlensaure Magnesia.

Beim Stehen an der Luft scheiden sich dann Nadeln von $MgO\ CO^2 + 3\ HO$ aus.

Kohlensaures Ammoniak bewirkt erst in der Siedhitze eine unvollständige Fällung.

Ammoniaksalze verhindern die Fällung der Magnesia durch kaustische und kohlensaure Alkalien, auch lösen sie die gefällte Magnesia wieder auf, z. B. $MgO\ HO + 2\ NH^4Cl = (MgCl.NH^4Cl) + NH^3 + 2\ HO$.

Zu bemerken ist noch, dass auch Schwefelammonium, wenn es ammoniakhaltig ist und nicht genug Ammoniaksalze in der Lösung vorhanden sind, eine Fällung von MgOHO bewirken kann.

Oxalsaures Ammoniak schlägt nur in concentrirten Auflösungen etwas oxalsaure Magnesia $MgO\ .\ C^2O^3 + 2\ HO$

$\left[\begin{matrix} C^2O^2 \\ Mg \end{matrix}\right\} O^2 + 2H^2O\Big]$ nieder. Werden Kalk und Magnesia aus verdünnten Lösungen durch oxalsaures Ammoniak getrennt, so kann leicht etwas Magnesia mitgefällt werden; bei der Scheidung des Kalkes von viel Magnesia ist daher der oxalsaure Kalk nochmals aufzulösen und wieder zu fällen, etwa mitgefällte Magnesia bleibt dann in Auflösung.

Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und chromsaures Kali fällen die Magnesia nicht.

Trennung der alkalischen Erden.

1. Durch kohlensaures Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak werden in der Wärme niederschlagen:

Baryt. Strontian. Kalk.

Magnesia in Lösung.

2. Baryt und Strontian werden durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt, Kalk durch oxalsaures Ammoniak, Magnesia bleibt in Lösung.

3. Baryt und Strontian. Die schwefelsauren Salze werden mit 4 Theilen kohlensaurem Natron im Platintiegel zusammengeschmolzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand, kohlens. Baryt und Strontian, in verdünnter Salpetersäure oder besser in Essigsäure gelöst und durch Kieselfluorwasserstoffsäure und Weingeist Kieselfluorbaryum gefällt.

Trennung nicht ganz genau, ebenso wie mit chromsaurem Kali. Annähernd kann man Chlorbaryum und Chlorstrontium durch absol. Alkohol trennen (SrCl gelöst).

4. Baryt, Strontian und Kalk. Die kohlensauren Salze in Salpetersäure gelöst, zur Trockne verdampft und mit absolutem Weingeist ausgezogen. Salpetersaurer Kalk gelöst.

Sind die trockenen Chlorüre gegeben, so wird durch absoluten Weingeist der grösste Theil des Chlorbaryums ungelöst gelassen.

Trennung der alkalischen Erden von den Alkalien.

1. Baryt und Strontian werden mit Schwefelsäure gefällt.
2. Der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak.

3. Magnesia und Alkalien.

a) Man fügt zur Lösung Barytwasser im Ueberschusse und erwärmt. Es fällt dadurch Magnesiahydrat fast vollständig. Alkalien in Lösung. War Schwefelsäure vorhanden, so ist die gefällte Magnesia mit schwefelsaurem Baryt gemengt.

b) Man verwandelt in Chlorüre. Meistens liegen schon die Chlorüre oder schwefelsauren Salze zur Untersuchung vor. Im letzteren Falle wird die neutrale Lösung mit Essigsäure angesäuert und durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure ausgefällt. Das eingedampfte Filtrat lässt nach dem Glühen, wenn alle essigsauren Salze zerstört sind: kohlensauren Baryt, Magnesia und kohlensaure Alkalien. Letztere werden mit Wasser ausgezogen und Baryt von der Magnesia geschieden.

c) Man kann mit phosphorsaurem Ammoniak die Magnesia wie gewöhnlich ausfällen, dann die Phosphorsäure aus der Lösung schaffen, etwa durch essigsaures Bleioxyd (oder auf andere in der quantitativen Analyse näher erläuterte Weise) und die Alkalien wie gewöhnlich trennen.

d) Eine vortreffliche Methode besteht darin, die Chlorüre mit überschüssigem Quecksilberoxyd zu glühen. Chlormagnesium vertauscht Chlor gegen Sauerstoff. Beim Behandeln mit Wasser bleibt Magnesia ungelöst.

Die Trennung der Alkalien von den alkalischen Erden, namentlich Magnesia, muss immer sehr vorsichtig geschehen, es bleibt leicht eine kleine Menge alkalischer Erde bei dem Alkali.

e) Man kann auch die salpetersauren Salze wiederholt mit kleinen Mengen kohlensauren Ammoniaks abglühen; durch Wasser wird die kaustische Magnesia von den kohlensauren Alkalien getrennt.

Dritte Abtheilung.

Die derselben angehörigen Glieder werden durch phosphorsaures Natron in neutraler Lösung als phosphorsaure Salze gefällt, ebenso durch Schwefelalkalien (Schwefelammonium, Schwefelkalium ...) in neutraler Lösung als Oxydhydrate (3. Gruppe) oder als Schwefelmetalle (4. Gruppe), bei grossem Ueberschuss des Schwefelalkalis auch aus saurer Auflösung, nicht durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen, aus neutralen mehr oder weniger vollständig.

Dritte Gruppe.

Die Metalle der Erden.

Aluminium. Beryllium. Chrom. Yttrium. Erbium. Terbium. Cer. Lanthan. Didym. Thorium. Zirkonium. Niob. (Pelop.) Tantal. Titan.

Aluminium. Al [Al]. Weisses, dem Zinn äusserlich ähnliches Metall. Es ist weich und dehnbar, und zwar härter wie Zinn und weicher wie Zink. An der Luft und beim Schmelzen oxydirt es sich nur wenig.

Von Säuren wird dasselbe angegriffen, heftig von Salzsäure, weniger von Schwefelsäure, noch langsamer von Salpetersäure, dagegen bewirken ätzende Alkalien rasche Auflösung unter Entwickelung von Wasserstoff.

Es schmilzt bei gegen 700°.

Spec. Gew. 2,55—2,67.

Beryllium (Glycium), Be oder G. [Be]. Stahlgraues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gegen Säuren und Alkalien sich dem Aluminium ähnlich verhält, das Wasser aber selbst in der Glühhitze nicht zerlegt.

Chrom, Cr. [Cr]. Das Metall ist grau, hart und spröde, sowie äusserst streng flüssig, an der Luft etwas beständiger wie

Eisen; von Säuren wird es unter Wasserstoffentwickelung gelöst, jedoch von Salpetersäure kaum angegriffen. Es ist nicht magnetisch.

Spec. Gew. 7,3.

Die anderen Metalle dieser Gruppe sind bis jetzt mehr oder weniger unvollständig untersucht, es mögen deshalb Andeutungen hier genügen.

Yttrium, Y [Y], in grauen metallglänzenden Schuppen erhalten.

Cer, Ce [Ce], Lanthan, La [La], und Didym, Di [Di]. In Gestalt grauer Pulver dargestellt, welche unter dem Polirstahl zu glänzenden Flittern sich zusammendrücken lassen. Sie sind leichter oxydirbar wie die vorigen; Lanthan zersetzt unter Wasserstoffentwickelung das Wasser.

Thorium, Th [Th] und Zirkonium, Zr [Zr] sind als dunkelgraue Pulver, welche durch den Polirstahl Metallglanz annehmen, gekannt. Von Säuren werden sie wenig angegriffen, auch üben Alkalien so gut wie keine Wirkung darauf aus. Zirkonium löst sich am leichtesten in Flusssäure.

Tantal, Ta [Ta], Niob, Nb [Nb]. Graue pulverförmige Massen, welche von Säuren, selbst von Königswasser kaum angegriffen werden.

Titan, Ti [Ti]. Dunkelgraues Metallpulver, verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit lebhaftem Glanze, löst sich in Salzsäure leicht auf und zersetzt das Wasser schon bei 100°.

Sauerstoffverbindungen.

Aluminiumoxyd (Thonerde), Al^2O^3 $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}\\ \overset{'''}{Al}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Weisse, pulverige Masse, welche erst bei der Temperatur des Knallgasgebläses schmelzbar ist. Nach dem Glühen in Säuren sehr schwer löslich, leicht löslich, wenn sie nur durch scharfes Erwärmen entwässert worden; in letzterem Zustande ist sie auch sehr hygroscopisch.

Natürlich findet sich die Thonerde als Saphir oder Rubin (spec. Gew. 4,06 bis 4,08), Korund (spec. Gew. 3,60—3,92), und Smirgel (spec. Gew. 3,71—4,31).

Berylliumoxyd (Beryllerde, Glycinerde), $\mathrm{Be^2O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Be}}\\ \overset{'''}{\mathrm{Be}}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^3\right]$

Weisse, voluminöse, pulverige, der Thonerde ähnliche Masse.

Geglühte Thonerde kann durch Schmelzen mit Alkali in Wasser löslich gemacht werden; Beryllerde, auf gleiche Weise behandelt, bleibt beim nachherigen Behandeln mit Wasser so gut wie ungelöst.

Chromoxydul CrO [Ȼr Ɵ]. Chromoxyd $\mathrm{Cr^2O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Ȼr}}\\ \overset{'''}{\text{Ȼr}}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^3\right]$

Chromhyperoxyd $\mathrm{CrO^2}$ [Ȼr Ɵ^2]. Chromsäure $\mathrm{CrO^3}$ [$\text{Ȼr}^2\text{Ɵ}^3$]

Ueberchromsäure $\mathrm{Cr^2O^7}$ [$\text{Ȼr}^2\,\text{Ɵ}^7$].

Chromoxyd. Kann durch Zersetzung des Chromacichlorids in kleinen dunkelgrünen, sehr harten rhomboëdrischen Krystallen erhalten werden. Spec. Gew. derselben 5,21. Das amorphe Chromoxyd ist mehr oder weniger dunkelgrün, nach dem Glühen in Säuren fast unlöslich. Beim Schmelzen mit Alkalien verwandelt es sich allmählig in Chromsäure. — Der Chromeisenstein ist eine Verbindung von Chromoxyd und Eisenoxydul $\mathrm{FeO\,.\,Cr^2O^3}$.

Chromsäure. Rothe, zerfliessliche, in Wasser leicht lösliche, von der Darstellung mehr oder weniger mit Schwefelsäure behaftete Krystalle, welche bei gegen 190° schmelzen, über 250° jedoch Sauerstoff entwickeln und zunächst in chromsaures Chromoxyd (Chromhyperoxyd), sodann in Chromoxyd verwandelt werden.

Yttrium-Erbium-Terbium-Oxyd (Yttererde, Erbinerde, Terbinerde) YO [ɎƟ], EO [ɆƟ]. TeO [ŦeƟ] (?).

Ceriumoxydul CeO [Ȼe Ɵ], Ceriumoxyd $\mathrm{Ce^2O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Ȼe}}\\ \overset{'''}{\text{Ȼe}}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^3\right]$.

Lanthanoxydul LaO [ȽaƟ], Lanthanoxyd $\mathrm{La^2O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Ƚa}}\\ \overset{'''}{\text{Ƚa}}\end{matrix}\right\}\text{Ɵ}^3\right]$.

Didymoxydul DiO $[\mathrm{Ði}\,\Theta]$, Didymoxyd Di^2O^3 $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Ði}} \\ \overset{'''}{\mathrm{Ði}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ lassen wir an diesem Orte unerörtert. Ebenso:

Thoriumoxyd (Thorerde) Th^2O^3 $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Th}} \\ \overset{'''}{\mathrm{Th}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ (?) (nach Berzelius ThO, vielleicht ThO^2).

Zirkoniumoxyd (Zirkonerde) ZrO^2 $[\mathrm{Zr}\,\Theta^2]$.

Niobsäure NbO^2 $[\mathrm{Nb}\,\Theta]$ und Unterniobsäure (Nioboxyd Nb^2O^3 $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Nb}} \\ \overset{'''}{\mathrm{Nb}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$

Tantalsäure TaO^2 $[\mathrm{Ta}\,\Theta^2]$.

Titanoxyd Ti^2O^3 $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Ti}} \\ \overset{'''}{\mathrm{Ti}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ kann mit Eisenoxyd isomorph im Titaneisen angenommen werden. Das Oxyd ist schwarz.

Titansäure TiO^2 $(\mathrm{Ti}\,\Theta^2]$. Die Säure ist weiss, erscheint indessen beim Glühen gelb. Wird ein Titanmineral mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen, so kann durch Wasser die Titansäure gelöst werden, beim Kochen fällt sie jedoch vollständig heraus. Dergestalt ist sie fast so unauflöslich in Säuren, wie die geglühte, concentrirte Schwefelsäure, wirkt aber allmählig lösend. Titansäure findet sich natürlich in drei isomeren Gestalten, als tetragonaler Anatas, (spec. Gew. 3,8—3,93), als rhombischer Brookit (spec. Gew. 3,85—4,22) und als tetragonaler Rutil (spec. Gew. 4,2—4,3). Durch Fällen erhalten, besitzt sie schwach erhitzt das spec. Gew. 3,8, geglüht das spec. Gew. 4,2.

Hydrate.

Thonerdehydrat $Al^2O^3 . 3\,HO$ $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Al}} \\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ und Beryllerdehydrat $Be^2O^3 . 3\,HO$ $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Be}} \\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ sind weiss und voluminös frisch gefällt durchscheinend.

Chromoxydhydrat mit verschiedenem Wassergehalt besitzt eine bläulichgraue oder blassgrüne Färbung, den blauen oder grünen Salzlösungen entsprechend, woraus es gefällt worden; das bläuliche Hydrat wird beim Erhitzen gleichfalls grün. Uebrigens pflegt man zwei Modificationen des Chromoxyds anzunehmen.

Die Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze, theilweise gar nicht einmal bekannt, sind in dieser Gruppe ohne analytisches Interesse.

Schwefelaluminium ist sehr unbeständig, es zersetzt sich mit Wasser in Thonerde und Schwefelwasserstoff; kohlensaure Thonerde ist nicht gekannt, dahingegen verbindet sich Beryllerde mit Kohlensäure, nimmt solche sogar an der Luft auf.

Salze.

Die neutralen Salze der Erden röthen Lackmuspapier, diejenigen des Chroms sind gefärbt und zwar des Oxydes grün oder violett, die der Chromsäure gelb oder roth. Mit den Alkalien bildet die Chromsäure gelbe neutrale und rothe saure Salze, welche in Wasser löslich sind, ebenso noch chromsaurer Strontian, Kalk, Magnesia.

Haloidsalze.

Chloraluminium $Al^2 Cl^3 \left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Al}\\ \overset{'''}{Al}\end{matrix}\right\} Cl^6\right]$ blätterig krystallinische, gelbliche, an der Luft zerfliessliche Masse.

Beständiger sind die Verbindungen mit den Chloralkalien, wie denn auch das Chloraluminium-Chlornatrium bei der Fabrikation des Aluminiums angewendet wird.

Das Chlorberyllium $Be^2 Cl^3 \left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Be}\\ \overset{'''}{Be}\end{matrix}\right\} Cl^6\right]$ kann in kleinen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen erhalten werden, ist zerfliesslich, aber weniger flüchtig wie Chloraluminium.

Chromchlorid $Cr^2 Cl^3 \left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Cr}\\ \overset{'''}{Cr}\end{matrix}\right\} Cl^6\right]$ schön violette Blätter, welche in höherer Temperatur sich verflüchtigen, an der Luft sich nicht verändern und selbst der Einwirkung von Wasser und Säuren lange widerstehen.

Die Auflösung des Chromchlorids ist grün oder violett, den beiden Modificationen des Chromoxydes entsprechend; das violette Chlorid entsteht jedoch schwieriger und zwar in der Kälte.

Von besonderem Interesse ist unter Anderem eine sauerstoffhaltige Chlorchromverbindung, das Chromacichlorid (chromsaures Chromsuperchlorid) $Cr^2 Cl^2 O^4 \left[\begin{matrix} \text{Cr}''\text{O}^2 \\ \text{Cl}^2 \end{matrix}\right\}\Big]$, eine schön blutrothe, auf Körper, welche sich mit Sauerstoff oder Chlor zu verbinden streben, äusserst heftig einwirkende Flüssigkeit von 1,71 spec. Gew. und 118° Siedep.

In Bezugnahme auf die Chloride der anderen Metalle dieser Gruppe sei noch folgende Zusammenstellung gegeben:

Chloraluminium, leicht flüchtig.
Chlorberyllium, flüchtig.
Chlorchrom, schwerer flüchtig.
Chlorthorium, \
Chlorzirkonium, } flüchtig.
Chlorüre von Yttrium, Erbium und Terbium, nicht flüchtig.
Chlorüre von Cerium, Lanthan und Didym, schwer flüchtig.

Tantalchlorid $Ta Cl^2$ [$\text{Ta} Cl^4$] und Niobchlorid $Nb Cl^2$ [$\text{Nb} Cl^4$] sind gelb und leicht flüchtig.

Niobchlorür $Nb^2 Cl^3$ $\left[\begin{matrix} \text{Nb}''' \\ \text{Nb}''' \end{matrix}\right\} Cl^6 \Big]$ weiss und schwer flüchtig.

Titanchlorid $Ti Cl^2$ [$\text{Ti} Cl^4$] endlich stellt eine gelbliche, an der Luft rauchende, bei 136° siedende Flüssigkeit dar, welche Feuchtigkeit an der Luft anzieht und in Salz- und Titansäure zerfällt.

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaure Thonerde $Al^2 O^3 . 3 SO^3 + 18 HO$.

$$\left\{\begin{matrix} \left.\begin{matrix}\text{S}''\text{O}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 \\ \text{Al}''' \\ \left.\begin{matrix}\text{S}''\text{O}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 \\ \text{Al}''' \\ \left.\begin{matrix}\text{S}''\text{O}^2\end{matrix}\right\}\text{O}^2 \end{matrix}\right\} + 18\, H^2 \text{O}$$

krystallisirt in kleinen biegsamen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Von schwefelsauren Verbindungen dieser Gruppe interessiren zumeist die Alaune.

Nach dem allgemeinen Schema $RO.SO^3 + R^2O^3.3\,SO^3 + 24\,aq.$

$$\left.\begin{matrix} \left.S''\Theta^2\right\}\Theta^2 \\ \overset{\prime\prime\prime}{R}.R. \\ \left.S\Theta^2\right\}\Theta^2 \end{matrix}\right\} + 12\,H^2\Theta$$ sind die folgenden isomorphen Verbindungen bekannt:

$$KO\,SO^3 + Al^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$
$$NH^4O\,SO^3 + Al^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$
$$Na\,O\ SO^3 + Al^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$

$$KO\ SO^3 + Cr^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$
$$NH^4O\,SO^3 + Cr^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$

$$KO.SO^3 + Fe^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$
$$NH^4O\,SO^3 + Fe^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$

$$KO\ SO^3 + Mn^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ aq.$$

Kalialaun $KO.SO^3 + Al^2\,O^3.3\,SO^3 + 24\ HO$

$$\left.\begin{matrix} \left.S''\Theta^2\right\}\Theta^2 \\ \overset{\prime\prime\prime}{R}.R\,\}\Theta^2 \\ S''\Theta^2 \end{matrix}\right\} + 12\ H^2\Theta$$ krystallisirt in farblosen, regulären, nicht selten mit den Würfelflächen versehenen Octaëdern, der sogenannte römische Alaun ist kubisch. An der Luft verwittert das Salz etwas, beim Erhitzen bläht es sich auf und entlässt allmählig das Wasser, nach scharfem Glühen bleibt ein Gemenge von Thonerde und schwefelsaurem Kali zurück, indem schweflige Säure und Sauerstoff entweichen. In Wasser ist der Alaun leicht löslich. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 15 Theile, bei 100° 42,2 Theile.

Ammoniakalaun $NH^4O.SO^3 + Al^2O^3.3\,SO^3 + 24HO$

$$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} S''\Theta^2 \\ \overset{\prime\prime\prime}{Al}.NH^4 \end{matrix}\right\}\Theta^2 \\ \left.S''\Theta^2\right\}\Theta^2 \end{matrix}\right\} + 12\ H^2\Theta$$ ist dem Kalialaun sehr ähnlich. 100 Th. Wasser lösen bei 20° 13,6 Theile, bei 100° 422 Theile.

Chromalaun $KO.SO^3 + Cr^2 O^3 .. 3 SO^3 + 24 HO$

$$\left[\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\left.\overset{''}{S}\Theta^2\right\}\Theta^2\\ \overset{'''}{Cr}.K\\ \left.\overset{''}{S}\Theta\right\}\Theta^2\end{array}\right\} + 12\,H^2\Theta\end{array}\right]$$

Die gleichfalls octaëdrischen Krystalle sind tief violett, grössere Stücke erscheinen beinahe schwarz. Die Verbindung löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in. 7 Theilen Wasser.

Die kaltbereitete Lösung des Alauns ist violett, über 75° erwärmt wird sie grün.

Auch die anderen Metalloxyde dieser Gruppe besitzen die Eigenschaft mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze zu bilden. Schwerlöslich sind, besonders in mit schwefelsaurem Kali gesättigter Flüssigkeit die schwefelsauren Verbindungen der Thorerde, des Cer-, Lanthan- und Didymoxydes mit schwefelsaurem Kali. Aus Zirkonerdelösungen fällt durch schwefelsaures Kali basisch schwefelsaure Zirkonerde.

Chromsaures Kali $KO\ CrO^3$ $\left[\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Cr}\Theta^2\\ K^2\end{array}\right\}\Theta^2\right]$. Citronengelbe, rhombische Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in der doppelten Menge Wassers lösen, in Weingeist aber unlöslich sind. Die Lösung reagirt schwach alkalisch.

Doppelt chromsaures Kali $KO\ .\ 2\ Cr\ O^3$

$$\left[\left.\begin{array}{l}\left.K\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\overset{''}{S}\Theta^2\\ \overset{''}{S}\Theta^2\end{array}\right\}\Theta\\ \left.K\right\}\Theta\end{array}\right\}\right]$$

schön hochrothe, meistens tafelförmige, triklinoëdrische Krystalle. Das Salz schmilzt bei schwachem Glühen und giebt stärker erhitzt, reichlich Sauerstoff aus. Zur Lösung bedarf es bei gewöhnlicher Temperatur der 10fachen Menge Wassers, in Weingeist ist es unlöslich.

Nachweisung
der Körper der dritten Gruppe auf trockenem Wege.

1. Auf der Kohle mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr erhitzt, darauf mit einem Tropfen salpetersaurer Kobaltoxydullösung befeuchtet und nochmals geglüht, werden Thonerde und sehr viele Thonerdeverbindungen blau;*) die Masse ist unschmelzbar.

Beryllerde giebt keine blaue Verbindung.

Wird Titansäure mit Kobaltsolution geglüht, so entsteht eine hellgrüne Masse.

3. Die Phosphorsalzperle wird von Thonerde oder Beryllerde nicht gefärbt, dagegen geben alle Chromverbindungen, in der inneren wie in der äusseren Flamme schön grüngefärbte Gläser.

3. Boraxglas ähnlich wie Phosphorsalz, doch ist die Chromperle in der Oxydationsflamme in der Hitze röthlichgelb, in der Kälte mehr gelbgrün.

Die anderen Metalloxyde dieser Gruppe geben mehrfach gefärbte Gläser. So:

Cer. Phosphorsalz- und Boraxperle im Oxydationsfeuer heiss gelb, kalt beinahe farblos; im Reductionsfeuer ist die Färbung schwächer.

Didym. Phosphorsalz- und Boraxperle im Oxydationsfeuer dunkelamethystfarben.

Niobsäure. Mit Phosphorsalz im Reductionsfeuer wird die Perle violett oder bläulich, bei Zusatz von Eisenvitriol blutroth.

Titansäure. Die Perle wird im Reductionsfeuer mit Borax gelb bis schwach violett, schöner mit Phosphorsalz, namentlich bei Zusatz eines Zinnkörnchens. Eisenhaltige Titansäure giebt eine blutrothe Perle.

---

*) Thénard's Blau. Die blaue Verbindung ist Thonerde-Kobaltoxydul. Grössere Mengen gewisser Metalloxyde machen die blaue Farbe verschwinden, unter Andern die alkalischen Erden.

Verhalten
der Körper der dritten Gruppe in ihren Lösungen gegen Fällungsmittel.

1. *Thonerde.*

1. Schwefelammonium fällt Thonerdehydrat $Al^2O^3.3HO$ $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{Al}\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ weiss, durchscheinend, gallertförmig, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Alkalihydrat löst den Niederschlag auf.

Beim Trocknen und Glühen geht es sehr zusammen; etwa mitgefallener Schwefel wird dabei ausgetrieben.

2. Natron präcipitirt ebenfalls Thonerdehydrat, ein Ueberschuss des Fällungsmittels bewirkt indessen Wiederauflösung; eine hinreichende Menge Chlorammonium schlägt die Thonerde wieder nieder, indem das Alkali von der Salzsäure gebunden wird, das nun freie Ammoniak aber die Thonerde ausfällt.

Auch Barytwasser fällt die Thonerde.

3. Ammoniak: ebenso. Der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels beinahe unlöslich, namentlich wenn Ammoniaksalze hinreichend vorhanden sind.

4. Kohlensaures Natron: gleichfalls Thonerdehydrat, im Ueberschuss wenig löslich, es entweicht auch letzterenfalls keine Kohlensäure.

5. Kohlensaures Ammoniak: Thonerdehydrat, im Ueberschuss des Reagens so gut wie unlöslich.

6. Kohlensaurer Baryt bewirkt vollständige Fällung der Thonerde schon in der Kälte.

7. Phosphorsaures Natron: phosphorsaure Thonerde $Al^2O^3.PO^5 + 6HO \left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\\overset{'''}{Al}\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 3H^2\Theta\right]$, in Kali löslich, durch Salmiak wieder fällbar.

8. **Cyankalium** fällt in neutralen Auflösungen Thonerdehydrat.

Ferrocyankalium giebt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

2. *Beryllerde.*

Die Beryllerde wird wie die Thonerde durch **Schwefelammonium, Natron, Ammoniak, kohlensaures Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensauren Baryt** aus ihren Auflösungen als Hydrat $Be^2O^3 . 3HO \left[\begin{matrix}\overset{'''}{Be} \\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 \Big]$ gefällt.

Sie unterscheidet sich indessen von der Thonerde dadurch, dass

a) die kalische Lösung beim Kochen getrübt wird. Ausscheidung von Beryllerdehydrat.

b) die durch Ammoniak bei Ueberschuss von Salmiak gefällte Beryllerde beim Kochen sich wieder auflöst. Beryllerde und Chlorammonium zersetzen sich nämlich in Chlorberyllium und Ammoniak:

$$Be^2O^3 . 3HO + 3NH^4Cl$$
$$= Be^2Cl^3 + 3NH^4O . HO.$$

c) Mit kohlensaurem Natron fällt kohlensaure Beryllerde nieder — ein übrigens basisches, wasserhaltiges Salz —, die sich in überschüssigem Fällungsmittel auflöst, in der Siedhitze nach vorherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser aber wieder herausfällt.

d) Auch der Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak ist im Ueberschuss des Fällungsmittels ziemlich löslich, durch Kochen erfolgt jedoch die Ausscheidung wieder.

3. *Chrom.*

a. Chromoxyd.

1. **Schwefelammonium.** Der Niederschlag Chromoxydhydrat $Cr^2O^3 . 5HO \left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta r} \\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 + 5H^2\Theta\right]$ ist schmutzig grün,

gallertartig, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dahingegen löslich in fixem Alkali. Geglühtes Chromoxyd ist dicht und von Farbe mehr grün, in Säuren kaum auflöslich.

2. Natron (auch Barytwasser). Das gefällte Oxydhydrat löst sich mit grüner Farbe im Ueberschuss, fällt aber beim Kochen zum grossen Theil wieder aus.

3. Von dem durch Ammoniak niedergeschlagenen Chromoxyde löst sich im Ueberschuss des Reagens ein Theil mit violetter Farbe, der durch Kochen wieder niedergeschlagen werden kann.

4. Kohlensaures Natron. Das gefällte Chromoxyd ist im grossen Ueberschuss bedeutend löslich.

5. Durch kohlensaures Ammoniak gefälltes ebenfalls.

6. Auch kohlensaurer Baryt bewirkt die Ausscheidung des Chromoxydes schon in der Kälte und nach längerer Zeit vollständig.

7. Phosphorsaures Natron: phosphorsaures Chromoxyd

$$Cr^2O^3 . PO^5 + 12\ HO \text{ oder } + 6\ HO \left[\left. \begin{matrix} P'''\Theta \\ Cr''' \end{matrix} \right\} \Theta^3 + 6\ H^2\Theta \right.$$

oder $+ 3\ H^2\Theta$], schmutzig violett oder grün, je nachdem aus violetter oder grüner Chromoxdlösung gefällt worden war, löslich in Kali.

8. Cyankalium bewirkt Ausscheidung von Chromoxydhydrat, welches sich im Ueberschuss von Cyankalium nicht auflöst.

b. Chromsäure.

1. Schwefelammonium. Nachdem unter Abscheidung von Schwefel die Chromsäure in Chromoxyd verwandelt ist, erfolgt die Fällung des Chromoxyds.

Durch Schwefelwasserstoff wird eine chromsaure Lösung in Chromoxydlösung übergeführt.

Alkalien und kohlensaure Alkalien sind ohne Einwirkung auf eine chromsaure Lösung.

2. Lösliche Barytsalze fällen gelben chromsauren Baryt

$BaO\ CrO^3 \left[\left. \begin{matrix} Cr''\Theta^2 \\ Ba \end{matrix} \right\} \Theta^2 \right]$, in verdünnter Salpetersäure (Salzsäure) leicht löslich.

3. Bleioxydsalze: gelbes chromsaures Bleioxyd PbO CrO^3 $\left[\begin{matrix} Cr''O^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} O^2 \Big]$, in verdünnter Salpetersäure unlöslich, löslich in viel Kali oder Natron.

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul: ziegelrothes basisches Salz 4 Hg^2O . 3 CrO^3; Salpetersäure entzieht ihm Quecksilberoxydul und verwandelt es in hochrothes neutrales Salz Hg^2O CrO^3 $\left[\begin{matrix} Cr''O^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\} O^2 \Big]$.

5. Salpetersaures Silberoxyd schlägt schön rothes chromsaures Silberoxyd AgO CrO^3 $\left[\begin{matrix} Cr''O^2 \\ Ag^2 \end{matrix}\right\} O^2 \Big]$ nieder, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

Zusätze.

Ueberführung der Chromsäure in Chromoxyd.

Sie erfolgt auf mannichfache Weise, namentlich:

1. Durch concentrirte Schwefelsäure. Chromsäure oder ein chromsaures Salz wird direct mit der Säure erwärmt, z. B.

$$KO . 2\,CrO^3 + 4\,SO^3 = \overbrace{KO\,SO^3 + Cr^2\,O^3 . 3\,SO^3}^{\text{Chromalaun}} + 3\,O$$

2. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure unter Entwicklung von Chlor $KO . 2\,Cr\,O^3 + 7\,HCl = KCl + Cr^2\,Cl^3 + 7\,HO + 3\,Cl$.

Also auf je zwei Chromsäure werden 3 Cl in Freiheit gesetzt. Ferner mit Hülfe reducirender Substanzen, wie

3. Durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel:

$$KO . 2\,CrO^3 + 3\,HS = KO + Cr^2\,O^3 + 3\,HO + 3\,S.$$

Vorhandene Säure hält das gebildete Chromoxyd in Auflösung. Angesäuerte chromsaure Lösungen werden daher durch Zufügung von Schwefelwasserstoff grün unter gleichzeitiger Schwefelabsonderung.

4. **Schweflige Säure** entzieht der Chromsäure die Hälfte ihres Sauerstoffs unter Bildung von Schwefelsäure:

$$KO.2\,CrO^3 + 3\,SO^2 = KO + Cr^2O^3 + 3\,SO^3.$$

5. **Zinnoxydul** verwandelt sich in Zinnoxydsalz:

$$KO.2\,CrO^3 + 3\,SnCl + 7\,HCl = KCl + Cr^2Cl^3 + 3\,SnCl^2 + 7\,HO.$$

6. **Weingeist** oxydirt sich beim Erwärmen mit einem löslichen chromsauren Salz zu Aldehyd (rascher noch bei etwas Säure-Zusatz):

$$2\,(KO.2\,CrO^3) + 3\,C^4H^6O^2 =$$

$$2\,KO + 2\,Cr^2O^3 + \underset{\text{Aldehyd}}{C^4H^4O^2} + 6\,HO.$$

7. Ueberhaupt reduciren viele organische Substanzen die Chromsäure leicht zu Chromoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure, z. B. Oxalsäure:

$$KO.2\,CrO^3 + 3\,C^2O^3.3\,HO$$
$$= KO + Cr^2O^3 + 6\,CO^2 + 9\,HO.$$

8. Beim Erhitzen für sich entwickeln die chromsauren Salze Sauerstoff und lassen Chromoxyd. Saures chromsaures Kali schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und giebt erst in höherer Temperatur Sauerstoff aus, doch bleibt neutrales chromsaures Kali im Rückstande:

$$2\,(KO.2\,CrO^3) = 2\,KO\,CrO^3 + Cr^2O^3 + 3\,O.$$

Verhalten gewisser organischer Säuren gegen Thonerde, Beryllerde, Chromoxyd.

Eine grosse Anzahl organischer Säuren, namentlich die sogenannten nicht flüchtigen, wie **Weinsäure**, **Citronensäure** u. A. verhindern die Ausfällung genannter Metalloxyde durch die alkalischen Fällungsmittel, selbst bei grossem Ueberschuss. So bewirkt Ammoniak in einer weinsauren Thonerdelösung keinen Niederschlag, in einer Chromoxydsolution nur theilweise Fällung, welche beim Erwärmen ganz verschwindet. Um in einem solchen Falle das Oxyd auszufällen, ist es nothwendig, zuvor einzu-

dampfen und durch Glühen die organische Substanz zu zerstören. Nach dem Wiederaufnehmen des Rückstandes in Säure kann sodann auf gewöhnliche Weise gefällt werden.

Trennung der Thonerde, Beryllerde und des Chromoxydes.

1. Die drei etwa durch Schwefelammonium von der ersten und zweiten Gruppe geschiedenen Oxyde werden, nachdem sie in Salzsäure wieder aufgenommen worden, mit Kali oder Natron im Ueberschuss versetzt, durch längeres Erhitzen zum Sieden fällen alsdann Chromoxyd und Beryllerde fast vollkommen heraus. Chromoxyd und Beryllerde werden mit dem 4—6fachen kohlensauren Natron und etwas Salpeter geschmolzen und die geschmolzene Masse mit heissem Wasser ausgelaugt: Chromsäure in Lösung, Beryllerde ungelöst (Trennung annähernd genau).

2. Die drei Oxyde können sogleich mit kohlensaurem Natron und Salpeter zusammengeschmolzen werden. Beryllerde, etwas thonerdehaltig, bleibt ungelöst.

Das Filtrat wird mit Salzsäure neutralisirt und durch Ammoniak die Thonerde gefällt.

Chromsäure in der Lösung wird zu Oxyd reducirt und dann niedergeschlagen.

Thonerde und Beryllerde.

3. Wird die Auflösung beider mit Kali übersättigt und zum Sieden erhitzt, so fällt die Beryllerde ziemlich vollständig aus.

4. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Salmiak, übersättigt mit Ammoniak und erhält die Flüssigkeit unter Ersetzung des verdunstenden Wassers eine Zeit lang im Sieden. Die Beryllerde setzt sich mit Chlorammonium in Chlorberyllium und Ammoniak um, nachdem dieses abgedunstet, ist Beryllerde gelöst, alle Thonerde niedergeschlagen.

5. Beide in Salzsäure gelösten Erden werden langsam zu einer erwärmten concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak gefügt. Man digerirt einige Zeit, verschliesst das Gefäss und lässt noch ruhig stehen. Thonerde gefällt, Beryllerde in Lösung.

Ueber die Trennung und Bestimmung der anderen Körper dieser Gruppe finden sich im letzten Theil nähere Angaben.

Anhang.

Die noch übrigen Metalle dieser Gruppe sind, das Titan ausgenommen, von minderer Wichtigkeit und bleiben einem speciellen Studium überlassen.

Wir beschränken uns auf das Wichtigste.

Yttriumoxyd. Erbiumoxyd. Terbiumoxyd. Ceroxydul und Ceroxyd. Lanthanoxyd. Didymoxyd. Thoriumoxyd. Zirkoniumoxyd.

Schwefelammonium, Kali und Ammoniak fällen weisses voluminöses, im Ueberschuss unlösliches Oxydhydrat.

Kohlensaure Alkalien: Kohlensaure Salze, im Ueberschuss des Reagens meist nur wenig löslich.

Durch Oxalsäure werden in Wasser so gut wie unlösliche oxalsaure Salze niedergeschlagen.

Mit schwefelsaurem Kali bilden die Oxyde schwer lösliche Doppelverbindungen.

Die Auflösungen der Zirkonerde lassen beim Kochen die Erde fallen; so schliesst sich Zirkon an Titan an, welchem Metall Niob und Tantal sich noch ähnlicher verhalten.

Niobchlorür $Nb^2 Cl^3$ wird von Kali und kohlensaurem Kali leicht gelöst, Niobchlorid $Nb Cl^2$ schwerer, Tantalchlorid $Ta Cl^2$, von Kali wenig, von kohlensaurem gar nicht.

Durch Chlorammonium werden Tantalsäure und Niobsäure aus der Lösung gefällt, letztere unvollständig.

Titan.

Titanoxyd. Wird aus der violetten Auflösung des Oxydes durch alkalische Fällungsmittel als dunkelbraunes Oxydhydrat gefällt, geht indessen, indem es sich schwarz, blau, zuletzt weiss färbt, allmählig in Titansäure über.

Titansäure.

Schwefelammonium, Kali und Ammoniak, kohlensaures Natron, Ammoniak und Baryt schlagen die Säure als Hydrat aus ihrer Lösung weiss und flockig nieder, ohne sie im Ueberschuss aufzulösen.

Hat man Titansäure mit saurem schwefelsaurem Alkali zusammengeschmolzen und weicht mit Wasser auf, so löst sich die Masse langsam, beim Kochen fällt indessen die Säure bald völlig aus. Auch durch Zusatz von Oxalsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure wird sie niedergeschlagen.

Wird eine saure Auflösung der Titansäure mit **Zink** behandelt, so tritt bald eine bläuliche oder violette Färbung*) ein (Reduction zu Oxyd).

Es möge hier noch die Zusammensetzung der wichtigsten Mineralien, in welchen die selteneren Metalle dieser Gruppe enthalten sind, aufgeführt sein.

Beryll $\dddot{Al}\,\ddot{Si}^3 + \ddot{Be}\,\ddot{Si}$ $\left(\left.\begin{matrix}Si\\ \overset{\prime\prime\prime}{Al}\end{matrix}\right\}\Theta^3 \quad \left.\begin{matrix}Si\\ \overset{\prime\prime\prime}{Be}\\ Si\end{matrix}\right\}\Theta^3\right)$

Yttrotantalit $\dot{R}^2\,\ddot{Ta}$ (?) + aq. $\left[\left.\begin{matrix}Ta\\ R^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + H^2\Theta\right]$ worin $\dot{R}$ im wesentlichen Yttererde. Dazu findet man etwas Wolframsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Uranoxydul und Wasser; auch wohl Spuren von Kupferoxyd. Ytterby, Finbo und Korarfvet in Schweden.

Cerit. $\dot{Ce}^2\,\ddot{Si}$ + aq $\left[\left.\begin{matrix}Si\\ Ce^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + H^2O\right]$. Neben Ceroxydul ist Lanthan- und Didymoxyd, Eisenoxydul und Kalk vorhanden. Riddarhytta in Schweden.

Thorit. $\dot{Th}^2\,\ddot{Si}$ + 2 aq (?) $\left[\left.\begin{matrix}Si\\ Th^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 2\,H^2\Theta\right]$. Ausser Thorerde sind zu 10 pCt. andere Basen, namentlich Eisen-, Mangan-, Uranoxyd und Kalk vorhanden. Insel Löwöe in Norwegen.

Zirkon. $\ddot{Zr}\,\ddot{Si}$ $\left[\left.\begin{matrix}Si\\ Zr\end{matrix}\right\}\Theta^4\right]$.

*) Dasselbe Verhalten zeigt die Niobsäure und die nach **Hermann** von ihr verschiedene **Diansäure**.

Columbit. $\dot{R}\,\ddot{Nb}\left[R\,\Theta + \left.\begin{matrix}\dddot{Nb}\\ \dddot{Nb}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$, worin $\dot{R}$ im wesentlichen Eisenoxydul, Manganoxydul ist. Zu Bodenmais in Baiern, Connecticut und Massachusetts in America, Ilmengebirge, Grönland.

Tantalit. $\dot{Fe}\,\ddot{Ta}^2\left[\left.\begin{matrix}Ta\\ Fe^2\end{matrix}\right\}\Theta^4 + 3\,Ta\,\Theta^2\right]$. Neben Tantalsäure ist Zinnsäure (Wolframsäure), neben Eisenoxydul Manganoxydul vorhanden. Zu Fahlun in Schweden, Tammela in Finnland, Limoges in Frankreich.

Vierte Gruppe.

Die Metalle der Eisengruppe.

Kobalt. Nickel. Eisen. Mangan. Zink. Uran.

Kobalt Co [Co]. Ist von Farbe hellgrau mit röthlichem Stich, wenig dehnbar, aber hart, spröde und körnig im Bruch, sehr schwer schmelzbar, magnetisch. Es oxydirt sich an trockner Luft kaum, langsam beim Glühen. Spec. Gew. 8,5 — 8,9.

Nickel Ni [Ni]. Weisses und glänzendes, dehnbares, schwach magnetisches *) Metall, auch weit leichter schmelzbar wie Kobalt, oxydirt sich jedoch wie dieses erst beim Glühen. Spec. Gew. 8,3 — 9,1.

Beide Metalle werden von Salpetersäure weit leichter angegriffen wie von Salz- und Schwefelsäure.

Eisen Fe [Fe]. Das Eisen ist schwierig rein zu erhalten, am reinsten das galvanisch reducirte und vor dem Gebläse zusammengeschmolzene. Dasselbe ist hellgrau und glänzend, dehnbar und schweissbar, magnetisch, oxydirt sich an feuchter Luft,

*) Verliert den Magnetismus beim Erhitzen auf 400°.

rascher in der Glühhitze und schmilzt bei Weissglühhitze. Es zersetzt in höherer Temperatur das Wasser. Spec. Gew. 7,7—7,9.

Von verdünnten Säuren wird das Eisen leicht aufgelöst, concentrirte Salpetersäure macht es vorübergehend passiv.

Die Eigenschaften des *kohlehaltigen Eisens* sind sehr verschieden. *Roheisen*, *Gusseisen* ist am meisten verunreinigt, es enthält von 3,5—6,0 pCt. Kohlenstoff, ferner namentlich Schwefel, Phosphor, Silicium, wird in hoher Temperatur tropfbar flüssig, aber nicht streckbar und nicht schweissbar. Es schmilzt bei 1400—1600° und zeigt ein specifisches Gewicht von 7,1—7,6 (weisses und graues Roheisen).

Der Kohlenstoff ist zum Theil von dem Eisen fest gebunden, zum Theil als Graphit eingesprengt.

Stabeisen, *Schmiedeeisen*. Weich, streckbar und schweissbar, hellgrau von Farbe. Es enthält nur wenig Kohlenstoff und schmilzt erst in sehr hoher Temperatur.

Der *Stahl* steht zwischen beiden in der Mitte, denn er ist ebenso streckbar und schweissbar, wie schmelzbar; enthält weniger Kohlenstoff wie Roheisen, aber mehr wie Stabeisen.

Mangan Mn [Mn]. Grauweiss, ziemlich spröde, doch noch einigermassen zähe, aber schwer schmelzbar und nicht magnetisch. Spec. Gew. 7,0—8,0.

Das Metall oxydirt sich weit leichter wie Eisen und bewirkt sogar in reinem Wasser Entwickelung von Wasserstoff. Säuren lösen das Mangan leicht.

Zink Zn [Zn]. Von den letzteren Metallen durchaus verschieden, bläulichweiss, glänzend und von blättrigem Gefüge. Es ist dehnbar, schmilzt schon bei 400° und verflüchtigt sich bei heller Rothglühhitze. Spec. Gew. 6,9 — 7,2 (gegossen oder gehämmert). In Säuren löst sich das Zink leicht, an der Luft erhitzt, verbrennt es mit grünlicher Flamme zu weissem Zinkoxyd.

Uran U [U]. Grau, weicher wie Stahl, ziemlich streckbar. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt lebhafte Verbrennung zu Oxyd. Spec. Gew. 18,4.

Sauerstoffverbindungen.

Kobalt.

Kobaltoxydul $\mathrm{Co\,O}$ $[\mathrm{\bar{C}o}\,\Theta]$. Schmutzig dunkelgrüne Substanz.

Kobaltoxyd $\mathrm{Co^2\,O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{\bar{C}o}}\\ \overset{'''}{\mathrm{\bar{C}o}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Schwarz.

Durch Glühen an der Luft gehen die Oxydationsstufen des Kobalts in Oxyduloxyd $\mathrm{Co\,O\,.\,Co^2\,O^3}$ $\left[\mathrm{\bar{C}o}\,\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{\bar{C}o}}\\ \overset{'''}{\mathrm{\bar{C}o}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ über.

Nickel.

Nickeloxydul $\mathrm{Ni\,O}$ $[\mathrm{\bar{N}i}\,\Theta]$. Grau, etwas grünlich.

Nickeloxyd $\mathrm{Ni^2\,O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{\bar{N}i}}\\ \overset{'''}{\mathrm{\bar{N}i}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Schwarz.

Ein Drittheil des Sauerstoffs wird leicht abgegeben, indem es schon bei schwachem Glühen zu Oxydul wird. Oxalsäure verwandelt sich in Berührung mit Nickeloxyd in Kohlensäure; Salzsäure entwickelt mit demselben Chlor.

Eisen.

Eisenoxydul $\mathrm{Fe\,O}$ $[\mathrm{\bar{F}e}\,\Theta]$. Schwarz.

Eisenoxyd. $\mathrm{Fe^2\,O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{\bar{F}e}}\\ \overset{'''}{\mathrm{\bar{F}e}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Braun.

Wird als Rotheisenstein und schön krystallisirt als Eisenglanz gefunden, letzterer rhomboëdrisch und zwar mit der natürlichen Thonerde (Korund) isomer.

Das Pulver des Eisenoxydes ist roth.

Geglühtes Eisenoxyd löst sich nur langsam in Säuren.

Natürlich kommen beide Oxydationsstufen in Verbindung als Eisenoxyduloxyd Magneteisenstein $\mathrm{Fe\,O\,.\,Fe^2\,O^3}$ $\left[\mathrm{\bar{F}e}\,\Theta\,.\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{\bar{F}e}}\\ \overset{'''}{\mathrm{\bar{F}e}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ in regulärer, octaëdrischer Form vor.

Eisensäure $\mathrm{Fe\,O^3}$ [$\mathrm{Fe\,\Theta^3}$]. Ist nur in Lösung an Alkali gebunden gekannt. Sie entsteht durch Einfluss gewisser oxydirender Mittel auf Eisenoxyd bei Gegenwart von Kali.

Mangan.

Manganoxydul $\mathrm{Mn\,O}$ [$\mathrm{Mn\,\Theta}$]. Grau.

Manganoxyd $\mathrm{Mn^2\,O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\\\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Braun.

Der Braunit ist Manganoxyd. Krystallform tetragonal. Spec. Gew. 4,7—4,8.

Der Hausmannit hat die Zusammensetzung des Magneteisensteins, Manganoxyduloxyd $\mathrm{Mn\,O\;Mn^2\,O^3}$ $\left[\mathrm{Mn\,\Theta}\,.\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\\\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Er krystallisirt in quadratischen Octaëdern und liefert ein braunes Pulver (Unterschied von Braunstein). Spec. Gew. 4,7—4,8.

Manganhyperoxyd $\mathrm{Mn\,O^2}$ [$\mathrm{Mn\,\Theta^2}$]. Schwarz. Findet sich in bedeutender Menge natürlich als Braunstein, in gewöhnlich kurz säulenförmigen Krystallen; zerreiblich und giebt ein schwarzes Pulver.

Das Manganhyperoxyd giebt beim Erhitzen Sauerstoff aus und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Erhitzt man ein Oxyd des Mangans bei Luftzutritt, so wird es zu Manganoxyduloxyd $\mathrm{Mn\,O\;Mn^2\,O^3}$ $\left[\mathrm{Mn\,\Theta}\,.\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\\\overset{'''}{\mathrm{Mn}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$.

Die Mangansäure $\mathrm{Mn\,O^3}$ [$\mathrm{Mn\,\Theta^3}$] und Uebermangansäure $\mathrm{Mn^2\,O^7}$ [$\mathrm{Mn^2\,\Theta^7}$] sind nur in ihren Lösungen gekannt; die der ersteren sind grün, der letzteren violett.

Zink.

Zinkoxyd $\mathrm{Zn\,O}$ [$\mathrm{Zn\,\Theta}$]. Weiss, wird beim Glühen gelb, in der Kälte wieder weiss. Löst sich nach dem Glühen in Säuren, auch in Ammoniak nicht schwierig.

Uran.

Uranoxydul $\mathrm{U\,O}$ [$\mathrm{U\,\Theta}$]. Schwarz.

Uranoxyd $\mathrm{U^2\,O^3}$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{U}}\\\overset{'''}{\mathrm{U}}\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$. Roth.

Uranpecherz ist Uranoxyduloxyd UO $U^2O^3 \left[\text{U}\Theta . \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{U}}\\ \overset{'''}{\text{U}}\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$. Im Erzgebirge und zu Redruth in Cornwall.

Hydrate.

Kobaltoxydulhydrat CoO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{Co}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$. Hell violettroth.

Kobaltoxydhydrat Co^2O^3 . 3 HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Co}}\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$. Dunkelbraun.

Nickeloxydulhydrat NiO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{Ni}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$. Grün.

Nickeloxydhydrat Ni^2O^3 3 HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Ni}}\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$. Schwarz.

Eisenoxydulhydrat FeO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{Fe}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$. Weiss. Geht bei Luftzutritt sofort in grünliches Oxyduloxydhydrat, darauf in braunes Oxydhydrat über.

Eisenoxydhydrat Fe^2O^3 . 3 HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Fe}}\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$. Braun.

Manganoxydulhydrat MnO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{Mn}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$. Weiss. Oxydirt sich an der Luft zu

Manganoxydhydrat Mn^2O^3 . $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Mn}}\\ H^3\end{matrix}\right\} \Theta^3 \text{(?)} \right]$. Braun.

Kommt als Manganit Mn^2O^3HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{Mn}}\\ \overset{'''}{\text{Mn}}\end{matrix}\right\} \Theta^3 + H^2\Theta \right]$ in säulenförmigen rhombischen Krystallen vor. Pulver braun (Unterschied von Braunstein). Spec. Gew. 4,3—4,4.

Zinkoxydhydrat ZnO HO. $\left[\left.\begin{matrix}\text{Zn}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$. Weiss.

Uranoxydulhydrat UO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{U}\\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$. Rothbraun.

Uranoxydhydrat U^2O^3.HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\text{U}}\\ \overset{'''}{\text{U}}\end{matrix}\right\} \Theta^3 + H^2O \right]$ (?) Gelb.

Schwefelverbindungen.

Werden die Metalle dieser Gruppe als Schwefelmetalle niedergeschlagen, so fallen stets Einfachschwefelmetalle:

Schwefelcobalt CoS [Co S] }
Schwefelnickel NiS [Ni S] } Schwarz.
Schwefeleisen FeS [Fe S] }
Schwefelmangan MnS [Mn S]. Fleischroth.
Schwefelzink ZnS [Zn S]. Weiss.
Schweleluran US [U S]. Dunkelbraun.

In der Natur kommen indessen in der Regel höhere Schwefelungsstufen vor. Einige seien hier aufgeführt:

Kobaltkies CoS . Co^2S^3 $\left[Co\,S\;.\;\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Co}\\ \overset{'''}{Co}\end{matrix}\right\}S^3\right]$. Stahlgrau. Octaëdrisch. Spec. Gew. 4,8—5,0.

Nickelkies (Haarkies) NiS [Ni S]. Messinggelb. Rhomboëdrisch. Spec. Gew. 5.

Eisenkies FeS^2 [Fe S^2]. In zwei Formen:

a. Pyrit (Schwefelkies). Speisgelb. In regulären, meist würfelförmigen Krystallen. Spec. Gew. 4,9—5,2.
Entwickelt bei Luftzutritt erhitzt schweflige Säure und Schwefel, der Rückstand enthält Schwefelsäure und Eisenoxyd, welch erstere durch starkes Erhitzen ausgetrieben wird.

b. Markasit (Strahlkies, Wasserkies). Speisgelb mit einem Stich in Grau. Rhombisch. Spec. Gew. 4,6—4,9.

Magnetkies Fe^3S^4 = FeS . Fe^2S^3 . $\left[Fe\,S\;.\;\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\}S^3\right]$.

Speisgelb bis kupferroth, etwa tombakfarben. Hexagonal. Magnetisch. Spec. Gew. 4,4—4,7.

Manganblende MnS [Mn S]. Schwarz bis stahlgrau. Regulär. Spec. Gew. 3,9—4.

Zinkblende ZnS [Zn S]. In sehr verschiedenen Farben, meistens braun, selten weiss. Regulär, Tetraëder- und Würfelflächen am gewöhnlichsten. Hinterlässt nach längerem Erhitzen Zinkoxyd. Spec. Gew. 3,9—4,2.

Salze.

Die Salze dieser Erzmetalle sind in der Regel gefärbt, so von Kobalt roth, violett, von Nickel grün, von Eisenoxydul blassgrün, von Mangan schwach roth, Uran gelb oder grün, von Zink farblos. In Wasser gelöst röthen sie Lackmuspapier. In höherer Temperatur werden die meisten zersetzt.

Kohlensaure Salze.

Auf nassem Wege erhalten, mehr oder wenig beständig, theilweise gewässert und basisch. Von Mineralien seien hervorgehoben:

Kohlensaures Eisenoxydul (Spatheisenstein) $FeO\ CO^2$

$$\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C''O}\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2\right].$$

Krystallisirt rhomboëdrisch*), wird übrigens auch in anderer Gestalt, besonders derb gefunden (Sphaerosiderit).

Der Spatheisenstein ist gewöhnlich gelb bis grau gefärbt und enthält bis 10 pCt. und mehr kohlensaures Manganoxydul.

Kohlensaures Zinkoxyd (Galmei) $Zn\,O\ C\,O^2$.

$$\left[\left.\begin{matrix}\mathrm{C''O}\\ \mathrm{Zn}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}^2\right].$$

Die rhomboëdrischen Krystalle pflegen klein krystallisirt zu sein, häufig wird das Fossil auch in gelben, derben Massen gefunden. Von beigemengtem kohlensauren Eisenoxydul und Kalk ist es selten frei.

Haloidsalze.

Sie sind in Wasser alle leicht löslich, selbst zerfliesslich, in höherer Temperatur mehr oder weniger flüchtig.

Die Lösung des Kobaltchlorürs ist concentrirt blau, verdünnt rosenroth, des Nickelchlorürs grün, des Eisen-

---

*) Isomorph sind:

	Winkel des Rhomboëders R.	Spec. Gew.
Kohlensaurer Kalk . . .	105° 3′—18′	2,6—2,8.
Kohlensaure Magnesia .	107° 10′—30′	2,9—3,1.
Kohlensaures Eisenoxydul	107°	3,7—3,9.
Kohlensaures Zinkoxyd .	107° 40′	4,1—4,5.

chlorürs farblos, von Eisenchlorid gelb, von Manganchlorür und Zinkchlorid farblos. Uranchlorür smaragdgrün.

Eisenchlorid Fe^2Cl^3 $\left[\begin{matrix}\overset{'''}{Fe} \\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\} Cl^6\Big]$. Prachtvoll metallisch glänzende, bläulichgrüne Blättchen, welche bei Rothglühhitze sublimiren, an der Luft indessen sehr begierig Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen.

Zinkchlorid ZnCl [$ZnCl^2$]. Weisse, schon wenig über 100° schmelzende Masse; bei Rothglühhitze flüchtig.

Die schwefelsauren Salze sind die wichtigsten dieser Gruppe. Es findet unter ihnen theilweise Isomorphismus*) statt.

Schwefelsaures Kobaltoxydul $CoO\ SO^3 + 7\ HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O^2 \\ Co\end{matrix}\right\} O^2 + 7\ H^2O\right]$. Monoklinoëdrische, in 24 Theilen kaltem Wasser lösliche, in Weingeist unlösliche Krystalle von rother Farbe.

Schwefelsaures Nickeloxydul $NiO\ SO^3 + 7\ HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O^2 \\ Ni\end{matrix}\right\} O^2 + 7\ H^2O\right]$. Monoklinoëdrisch. Die grünen Krystalle sind in Wasser leicht löslich.

Schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol) $FeO\ SO^3 + 7HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}O^2 \\ Fe\end{matrix}\right\} O^2 + 7\ H^2O\right]$. Die gewöhnliche Form ist das schiefe rhombische Prisma. Die Farbe des Salzes ist hellgrün, bei Zutritt der Luft entsteht jedoch rasch eine gelbe Kruste von Eisenoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es die $1^1/_2$fache Menge Wasser zur Lösung, bei Siedhitze des Wassers nur $^1/_3$ Theil. In Alkohol nicht löslich. 6 Mol. des Krystallisationswassers entweichen schon bei 115°, das letzte erst über 280°, weiter erfolgt unter Entwickelung von schwefliger Säure Zersetzung: $2\ FeO\ SO^3 = Fe^2O^3 . SO^3 + SO^2$. Zuletzt in hoher Temperatur bleibt Eisenoxyd zurück.

*) Ausser den beschriebenen gewöhnlichen Formen mit 7 Mol. Krystallwasser sind auch solche mit weniger Wasser bekannt.

Schwefelsaures Manganoxydul $MnO\ SO^3 + 7\ HO$.

$\left[\left.\begin{matrix}S''\Theta^2\\ \ \end{matrix}\right\}\ \Theta^2 + 7\ H^2\Theta\right]$. Blass rosenrothe Krystalle von der Form des Eisenvitriols, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol) $ZnO\ SO^3$

$\left[\left.\begin{matrix}S''\Theta^2\\ Zn\end{matrix}\right\}\ \Theta^2 + 7\ H^2\Theta\right]$. Die Krystalle sind rhombisch, mit schwefelsaurer Magnesia isomorph, farblos und leicht löslich in Wasser (1 Th. Wasser löst 1,5 Th. bei 15°, 6,5 Th. bei 100°); in Weingeist beinahe unlöslich. 6 Aeq. Krystallwasser entweichen schon bei 100°, das letzte später, zuletzt bleibt Zinkoxyd zurück.

Schwefelsaures Uranoxydul. Mit $4\ HO$ beobachtete

$\left[\left.\begin{matrix}S''\Theta^2\\ U\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 4\ H^2\Theta\right]$ kleine grüne Krystalle.

Von salpetersauren Salzen sei hier nur des salpetersauren Kobaltoxyduls Erwähnung gethan, ein rothes, leicht lösliches und zerfliessliches Salz, in der Analyse als Reagens vielfach angewandt.

Erkennung der Metalle der Eisengruppe auf trocknem Wege.

1. Eisen-, sowie in schwächerem Grade Kobalt- und Nickelsalze liefern beim Erblasen mit kohlensaurem Natron auf der Kohle ein magnetisches Metallpulver.

2. Die Perle des Phosphorsalzes wird characteristisch durch Metalle dieser Gruppe gefärbt.

a) Nickel. Im Oxydationsfeuer erblasen ist die Perle röthlichgelb und dunkler bis braun; wenig Kobalt*)

*) Um in dem Kobalt einen kleinen Antheil von Nickel zu finden, wird folgendermassen verfahren: Man erbläst mehrere mit der Probe gesättigte Boraxperlen. Dieselben werden auf der Kohle im Reductionsfeuer mit einem kleinen Goldkörnchen von beiläufig 50 Milligramm Gewicht eingeschmolzen. Reducirtes Nickel (auch wohl ein Theil des Kobalts) legirt sich mit dem Golde. Erbläst man nun der Reihe nach mehrere kleine Phosphorsalzperlen mit dem Goldkorn, so ist entweder schon die erste oder eine folgende von Nickel gefärbt, wenn solches vorhanden, sonst bleibt die Perle farblos. (Kobalt geht nämlich leichter in den Fluss über wie Nickel.)

macht sie violett, in grösserer Menge blau. Im Reductionsfeuer wird sie grau und trübe, am deutlichsten auf Zusatz eines Zinnkornes.

b) Kobalt. Schön blau bei Oxydation und Reduction.

c) Eisen. Die Perle ist im Oxydationsfeuer heiss hochgelb bis bräunlichroth, wird indessen beim Erkalten blasser, zuletzt beinahe farblos. Im Reductionsfeuer nach dem Erkalten schwach bouteillengrün.

d) Mangan färbt die Perle mit der Oxydationsflamme erblasen violett, amethystfarben. Im Reductionsfeuer ist das Glas farblos.

e) Zink bewirkt keine Färbung.

f) Uran. Die Oxydationsperle erscheint heiss gelb, in der Kälte zeisiggrün. Auch besitzt das Glas eine grüne Farbe, wenn im Reductionsfeuer erblasen.

3. Das Boraxglas erleidet im Wesentlichen dieselben Färbungen.

4. Zinkoxyd und eine Reihe von Verbindungen dieses Metalloxydes werden durch Glühen auf der Kohle nach dem Befeuchten mit Kobaltsolution grün gefärbt.

Reactionen der Körper der vierten Gruppe in ihren Lösungen.

1. *Kobalt.*

a) Kobaltoxydul.

1. Durch Schwefelammonium wird schwarzes Schwefelkobalt CoS [ƟoS] niedergeschlagen, in ganz verdünnter Salzsäure wenig löslich, besonders nach raschem Trocknen, ebenso in verdünnter Essigsäure.

Kobaltlösungen werden, wenn sie sauer oder neutral, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Aus neutraler essigsaurer Auflösung fällt das Schwefelmetall.

2. Natron: Kobaltoxydulhydrat CoO HO $\left[\left.\begin{matrix}\text{Ɵo}\\ H^2\end{matrix}\right\}Ɵ^2\right]$ jedoch nicht rein, sondern als basisches Salz. Die blaue Farbe des

Niederschlages verwandelt sich bei Zutritt der Luft in schmutziggrün durch theilweise Oxydation. Lässt man das Gefällte unter der Flüssigkeit stehen, so wird es rosenroth, endlich braun gefärbt von gebildetem Oxydhydrat.

Durch Glühen verwandelt sich der Niederschlag in schwarzes Kobaltoxyduloxyd, worin jedoch Oxydul und Oxyd nicht in constant gleichem Verhältniss vorhanden sind.

3. Ammoniak fällt ebenfalls eine blaue Verbindung, die sich ebenso verändert wie die durch Natron niedergeschlagene. Durch überschüssiges Ammoniak wird alles aufgelöst, gleichzeitig nimmt die Lösung eine röthlichbraune Farbe an.

Ammoniaksalze verhindern die Fällung durch Natron.

4. Kohlensaures Natron schlägt rosenrothes basisch kohlensaures Salz nieder. Die Verbindung wird durch Kochen violett oder blau, zuletzt schmutziggrün. In Ammoniak und Ammoniaksalzen mit brauner Farbe löslich.

Kohlensaurer Baryt fällt Kobaltoxydullösungen in der Kälte nicht, höchstens werden Spuren mit niedergerissen, wenn gleichzeitig andere dadurch fällbare Metalloxyde zugegen sind. In der Wärme fällt Kobaltoxyd.

5. Kohlensaures Ammoniak: gleichfalls rothen Niederschlag, welcher im Ueberschuss wie in Ammoniaksalzen löslich ist.

6. Phosphorsaures Natron fällt rothes phosphorsaures Kobaltoxydul, in Ammoniak löslich.

7. Oxalsäure und lösliche oxalsaure Salze bewirken eine Fällung von oxalsaurem Kobaltoxydul $Co\,O\,.\,C^2\,O^3 + 2\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix} C^{2''}O^2 \\ Co \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,H^2O\right]$ weiss mit einem Stich in Roth, aus verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit.

8. Salpetrigsaures Kali (gleichzeitig werde Essigsäure hinzugefügt): Salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali, gelb und körnig. Der in Wasser sehr wenig lösliche Niederschlag hat die Zusammensetzung

$$Co^2\,O^3\,.\,3\,NO^3 + 3\,KO\,NO^3\ (?)$$

$$\left[\left.\begin{matrix} (NO)^3 \\ \overset{'''}{Co} \end{matrix}\right\} O^3 + 3\left.\begin{matrix} NO \\ K \end{matrix}\right\} O\right]$$

(Unterschied von Nickel.)

9. Cyankalium fällt anfangs bräunliches Kobaltcyanürhydrat CoCy . 3 HO $\left[\begin{Bmatrix}\text{Co}\\ \text{Cy}^2\end{Bmatrix} + 3\ \text{H}^2\ \text{O}\right]$, im Ueberschuss mit brauner Farbe löslich. Nach längerem Kochen ist alles in Kobaltcyanürkalium 3 K Cy [K^3 Cy^6] übergegangen und wird nun durch die gewöhnlichen Reagentien auf Kobalt nichts mehr ausgefällt.

10. Ferrocyankalium fällt grünliches Ferrocyankobalt 2 CoCy . FeCy $\left[\begin{Bmatrix}\text{Co}^2 & \\ \text{Cy}^6 & \text{Fe}\end{Bmatrix}\right]$.

11. Ferridcyankalium: braunrothes Ferridcyankobalt 3 Co Cy . Fe^2 Cy^3 $\left[\begin{Bmatrix}\text{Co}^3 & \\ \text{Cy}^{12} & \text{Fe}^2\end{Bmatrix}\right]$.

b. Kobaltoxyd.

Unter gewissen Umständen werden Metalloxydulsalze in Oxydsalze übergeführt, so enthalten die braunen ammoniakalischen Kobaltlösungen Oxyd, so wird Kobalt in salzsaurer Lösung durch längeres Einleiten von Chlor vollständig in Chlorid übergeführt. Aus der letzteren wird durch die alkalischen Fällungsmittel das Oxydhydrat Co^2O^3 . 3 HO $\left[\begin{Bmatrix}\overset{\prime\prime\prime}{\text{Co}}\\ \text{H}^3\end{Bmatrix}\text{O}^3\right]$ gefällt und kann durch Ueberschuss von kohlensaurem Baryt schon in der Kälte alles Kobaltoxyd niedergeschlagen werden.

2. *Nickel.*

a. Nickeloxydul.

1. Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel NiS [Ni S]. Es verhält sich gegen verdünnte Säuren ähnlich dem Schwefelkobalt. In einem Ueberschuss von Schwefelammonium ist das Schwefelnickel ein wenig löslich, daher die bräunliche Farbe des Filtrats. Neutrale Lösungen werden durch Schwefelwasserstoff gefällt, wenn die Säure der gelösten Verbindung eine schwächere ist. Aus nicht zu schwach saurer essigsauren Solution fällt durch Schwefelwasserstoff kein Schwefelnickel.

2. Natron: Nickeloxydulhydrat NiO HO $\left[\begin{matrix}Ni \\ H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2]$ als apfelgrünen voluminösen Niederschlag. Geglüht bleibt graues Nickeloxydul.

3. Ammoniak: Anfangs geringer Niederschlag, darauf wird eine schöne blaue Lösung erhalten (ammoniakalisches Nickelsalz). Auch durch fixes Alkali gefälltes Nickeloxydul wird durch Ammoniak gelöst, bei grösserer Menge von zugefügtem Alkali jedoch wieder niedergeschlagen. Kobaltoxydul bleibt unter gleichen Umständen aufgelöst. Ammoniaksalze verhindern die Fällung ebenfalls.

4. Kohlensaures Natron: Hellgrünes basisch kohlensaures Salz.

5. Kohlensaures Ammoniak: Der anfänglich geringe Niederschlag wird alsbald mit blauer Farbe gelöst.

6. Phosphorsaures Natron präcipitirt weisses phosphorsaures Nickeloxydul $3\,NiO\,.\,PO^5 + 7\,HO$ (?)

7. Oxalsäure und lösliche oxalsaure Salze: In neutralen Lösungen, besonders wenn sie concentrirt, entsteht nach kurzer Zeit ein weisser, jedoch etwas grünlicher Niederschlag von oxalsaurem Nickeloxydul $NiO\,.\,C^2O^3 + 4\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix}C^2{}''\Theta^2 \\ Ni\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 4H^2\Theta\right]$, nach längerem Stehen beinahe vollständige Fällung. Das Nickelsalz ist schwerer löslich wie das betreffende Kobaltsalz. In Ammoniak löst sich das oxalsaure Salz, die Farbe der Lösung wird indessen nicht so leicht blau, am besten auf Zusatz von Chlorammonium. Aus der ammoniakalischen Auflösung scheidet sich oxalsaures Nickeloxydul-Ammoniak ab, war Kobalt gleichzeitig vorhanden, so ist die überstehende Flüssigkeit nach Absonderung des Nickelsalzes schön rosenroth gefärbt.

8. Cyankalium. Anfangs Fällung, bald aber vollständige Lösung zu Kaliumnickelcyanür. Hieraus bildet sich kein Cyanidsalz wie bei Kobalt.

9. Ferrocyankalium fällt weisses Ferrocyannickel Ni^2Cy^3Fe $[Ni^2\,Cy^6\,Fe]$.

10. Kaliumeisencyanid gelblichgrün.

3. *Eisen.*

a. Eisenoxydul.

1. Schwefelammonium. Der schwarze Niederschlag ist Eisensulfür FeS [Fe S], leicht löslich in Säuren, auch in verdünnter Salzsäure (Unterschied von Kobalt und Nickel).

Filtrirtes und mit Wasser gewaschenes Schwefeleisen oxydirt sich sehr rasch an der Luft, wird oberflächlich braun und da sich gleichzeitig auch aus dem Schwefel Säure bildet, so geht bei weiterem Auswaschen etwas Eisen wieder in Lösung. Man wasche daher mit etwas schwefelammoniumhaltigem Wasser.

Schwefelwasserstoff schlägt aus sauren Eisenoxydullösungen kein Schwefeleisen nieder, schwach essigsaure und neutrale Lösungen werden theilweise gefällt.

2. Natron fällt beinahe weisses Oxydulhydrat FeO HO $\left[\begin{matrix}Fe\\H^2\end{matrix}\right\} O^2\Big]$, das aber alsbald grün und später durch Oxydbildung braun wird.

3. Ammoniak. Ebensö. Bei Anwesenheit von Ammoniaksalzen (Chlorammonium) in grösserer Menge wird anfangs kein Niederschlag erzeugt, bald indessen braunes Eisenoxydhydrat ausgeschieden.

4. Kohlensaures Natron schlägt weisses kohlensaures Eisenoxydul nieder, das indessen sehr rasch unter Verlust der Kohlensäure in Oxydhydrat sich verwandelt.

5, Kohlensaures Ammoniak. Aehnlich.

6. Phosphorsaures Natron. Weisses phosphorsaures Salz; wird bei Berührung mit der Luft ebenfalls oxydirt.

7. Oxalsäure und oxalsaure Salze je nach der Concentration sogleich oder nach einiger Zeit: gelbes oxalsaures Eisenoxydul $FeO . C^2 O^3 + 2 HO \left[\left.\begin{matrix}C^2O^2\\Fe\end{matrix}\right\} O^2 + 2 H^2O\right]$.

8. Cyankalium. Rothbraune Fällung, im Ueberschuss des Reagens nicht vollständig auflöslich.

9. Ferrocyankalium fällt bläulichweiss, an der Luft allmählig blau werdend. Im Niederschlage ist das Kalium des Ferrocyankaliums zum Theil durch Eisen ersetzt.

10. **Ferridcyankalium** fällt dunkelblaues Ferridcyaneisen $Fe^3 . Cy^6 Fe^2$ [$Fe^3 . Cy^{12} Fe^2$], unlöslich in Säuren.

b. Eisenoxyd.

1. **Schwefelammonium** fällt schwarzes Einfachschwefeleisen. Dem Niederschlage ist Schwefel beigemengt, wenn die Flüssigkeit nur schwach alkalisch. Denn z. B.

$$Fe^2 Cl^3 + 3 NH^4 S = 2 Fe S + 3 NH^4 Cl + S.$$

Schwefelwasserstoff reducirt die Lösung des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz, gleichzeitig wird die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel milchig getrübt:

$$Fe^2 Cl^3 + HS = 2 Fe Cl + HCl + S.$$

2. **Natron** fällt braunes voluminöses Eisenoxydhydrat $Fe^2 O^3 + 3 HO \left[\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Fe} \\ H^3 \end{matrix}\right\} \Theta^3\right]$.

Eine gewisse Menge Alkali lässt sich durch Aussüssen des Niederschlages nicht entfernen, daher für quantitative Bestimmungen das Eisenoxyd wieder aufgelöst und nochmals mit Ammoniak niedergeschlagen wird. Das Wasser entweicht leicht in der **Hitze**. Im Ueberschuss des Fällungsmittels ist das Eisenoxyd völlig unlöslich (Unterschied von Thonerde).

3. **Ammoniak**: Eisenoxydhydrat.

4. **Kohlensaures Natron**: Gleichfalls.

5. **Kohlensaures Ammoniak**: Gleichfalls.

6. **Kohlensaurer Baryt** oder **Kalk**, im Ueberschuss zugesetzt, schlägt das Eisenoxyd vollständig schon in der Kälte nieder (Unterschied von Eisenoxydul, Kobalt- und Nickeloxydul).

7. **Phosphorsaures Natron**. Der Niederschlag, phosphorsaures Eisenoxyd $Fe^2 O^3 . PO^5 + 4 HO \left[\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P}\Theta \\ \overset{'''}{Fe} \end{matrix}\right\} \Theta^3 + 2 H^2 \Theta\right]$ ist weiss, etwas gelblich, unlöslich in Essigsäure; durch Digestion mit Alkali wird die Phosphorsäure zum grossen Theil ausgezogen.

8. **Cyankalium** fällt braun. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst nur unvollkommen.

9. Ferrocyankalium: Dunkelblauer Niederschlag (Berliner Blau) $Fe^4 . 3 Cy^3 Fe \left[\begin{matrix} Fe^4 \\ Cy^{18} Fe^3 \end{matrix} \right\} \Big]$ in Wasser und Säuren, auch in Weingeist und Aether unauflöslich. Mit Aetzkali digerirt geht Ferrocyankalium in Lösung, während Eisenoxyd zurückbleibt.

10. Ferridcyankalium bewirkt nur eine dunklere Färbung der Lösung.

11. Schwefelcyankalium färbt neutrale und schwach saure Eisenoxydlösungen tief blutroth, selbst in sehr verdünnten Lösungen ist die Farbe deutlich sichtbar.

12. Eine Auflösung von Gallussäure bringt in Eisenoxydlösungen eine tief bläulich schwarze Färbung und Trübung hervor.

13. Bernsteinsaures Ammoniak fällt aus neutralen Auflösungen alles Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Von der Eisensäure möge bemerkt sein, dass die alkalische Auflösung derselben sehr leicht reducirt werden kann. Beim Uebersättigen mit einer Säure geht sie sogleich in Eisenoxyd über.

4. *Mangan.*

a. Manganoxydul.

1. Schwefelammonium. Der Niederschlag Schwefelmangan MnS [$\text{M̶n} \text{S̶}$] ist blass fleischroth, wenn gelbes Schwefelammonium zur Fällung gebraucht worden, erscheint es beinahe weiss, wenn die Manganlösung ein wenig eisenhaltig, grau und missfarben.

Bei Zutritt der Luft wird der Niederschlag durch Oxydation braun. In Säuren ist das Schwefelmangan leicht löslich, auch in vielem Wasser löst sich dasselbe in geringem Grade.

Durch Schwefelwasserstoff werden auch neutrale und essigsaure Auflösungen nicht gefällt.

2. Natron scheidet das Manganoxydul als beinahe weisses Oxydulhydrat $MnO . HO \left[\begin{matrix} \text{M̶n} \\ H^2 \end{matrix} \right\} \text{Θ}^2 \Big]$ aus, welches bei Zutritt der Luft allmählig in braunes Oxyduloxydhydrat übergeht.

Die Niederschläge durch kaustische und kohlensaure Alkalien gehen beim Glühen sämmtlich in braunes Oxyduloxyd $MnO\,Mn^2O^3$ $\left[Mn\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Mn}\\\overset{'''}{Mn}\end{matrix}\right\} \Theta^3 \right]$ über.

3. Ammoniak schlägt ebenfalls Oxydulhydrat nieder, bei hinreichender Menge vorhandenen Ammoniaksalzes (Chlorammonium) entsteht keine Fällung, doch aber erfolgt später durch Oxydbildung ein braunes Präcipitat.

4. Kohlensaures Natron: Weisses kohlensaures Manganoxydul $MnO\,CO^2$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{C}\Theta\\ Mn\end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$ in der Kälte unveränderlich, beim Erwärmen sich dunkler färbend, in Chlorammonium etwas löslich.

5. Kohlensaures Ammoniak. Ebenso.

6. Kohlensaurer Baryt. In der Kälte keine Fällung.

7. Phosphorsaures Natron: Weisses phosphorsaures Salz, an der Luft unveränderlich bei Gegenwart von Ammoniak indessen langsam braun werdend.

8. Oxalsäure und oxalsaure Salze bewirken in concentrirten Lösungen eine Ausscheidung von oxalsaurem Manganoxydul $MnO\,C^2O^3 + 5\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{''}{C^2\Theta^2}\\ Mn\end{matrix}\right\} \Theta^2 + 5\,H^2\Theta \right]$, weiss von Farbe mit einem Stich ins Röthliche. Uebergiesst man den durch Alkalien niedergeschlagenen und an der Luft braun gewordenen Manganoxydul-Niederschlag mit Oxalsäure, so löst sich alles mit rother Farbe.

9. Cyankalium fällt weiss, im grossen Ueberschuss löslich.

10. Kaliumeisencyanür: Weiss, in freier Säure löslich.

11. Kaliumeisencyanid: Braun, in freier Säure unlöslich.

12. Bei Zufügung von unterchlorigsaurem Natron zur neutralen Manganoxydullösung fällt dunkelbraunes Mangansuperoxydhydrat.

13. Wird in einem Glasröhrchen eine Probe einer manganhaltigen Flüssigkeit, ein Mangansalz oder Erz (Chlor-, resp. Salzsäure darf nicht zugegen sein) mit concentrirter Salpetersäure und Bleisuperoxyd erwärmt, wobei eine heftige Reaction einzutreten pflegt und darauf Wasser zugefügt, so erscheint die Flüssig-

keit nach dem Absetzen des Niederschlages von einer entstandenen höheren Oxydationsstufe des Mangans schön amethystroth gefärbt.

b. Manganoxyd.

Obwohl das Manganoxydulhydrat an der Luft langsam in Oxyd übergeht, so sind die Lösungen des Oxydes in Säuren, resp. dessen Salze, doch sehr unbeständig.

Die braune salzsaure Manganoxydlösung giebt schon in der Kälte Chlor ab und wird beim Erwärmen zu farbloser Chlörürlösung.

Schwefelammonium fällt unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Einfachschwefelmangan.

Kaustische und kohlensaure Alkalien: Braunes Manganoxydhydrat $Mn^2O^3 . 3\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{Mn}\\ H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ (?) Auch kohlensaurer Baryt das Oxyd schon in der Kälte vollständig.

c. Mangansuperoxyd.

Bedarf hier keiner Berücksichtigung.

d. Mangansäure und
e. Uebermangansäure.

Beide zersetzen sich im freien Zustande äusserst leicht in ihren Lösungen, daher die Alkalisalze derselben bei Zufügung von Säuren rasch in Oxydulsalze übergehen.

Das grüne mangansaure Alkali verwandelt sich an der Luft unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat in übermangansaures Salz.

Reducirende Mittel wirken unter Bildung von Manganoxydulsalz entfärbend.

5. *Zink.*

Zinkoxyd.

1. Schwefelammonium schlägt aus der Auflösung des Zinkoxyds weisses Schwefelzink ZnS $[\overline{Z}n\,\overline{S}]$ nieder, welches in den stärkeren Säuren leicht auflöslich ist, von nicht zu starker Essigsäure indessen nicht aufgenommen wird.

Schwefelwasserstoff bewirkt in neutralen Zinklösungen theilweise Fällung, aus essigsaurer Zinkoxyd-Lösung wird alles niedergeschlagen.

Schwefelzink fällt in nicht unbedeutender Menge mit den Metallen der fünften und sechsten Gruppe auch in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff.

2. Natron. Das gefällte weisse, gelatinöse Zinkoxydhydrat $ZnO\,HO \left[\left.\begin{matrix}\overline{Z}n\\ H^2\end{matrix}\right\}\overline{O}^2\right]$, ist leicht löslich im Ueberschuss.

3. Ammoniak verhält sich gleich.

4. Kohlensaures Natron. Vollständige Fällung als weisses basisch kohlensaures Zinkoxyd, unlöslich im Ueberschuss, wird jedoch von viel freiem Natron und leicht von Ammoniak aufgenommen.

5. Die Fällung durch kohlensaures Ammoniak verschwindet im Ueberschuss des Fällungsmittels.

6. Kohlensaurer Baryt, zu einer Zinkoxydlösung in der Kälte gegeben, bewirkt keine Ausscheidung des Metalloxydes, beim Erwärmen tritt indessen vollständige Fällung ein.

7. Phosphorsaures Natron schlägt in Alkalien lösliches phosphorsaures Zinkoxyd nieder.

8. Oxalsäure fällt in nicht zu verdünnten Lösungen sogleich oder nach einiger Zeit oxalsaures Zinkoxyd weiss; bei Gegenwart von Ammoniak und Chlorammonium erfolgt kein Niederschlag.

9. Cyankalium. Der Niederschlag ist im Ueberschuss leicht löslich. Aus der Cyankaliumauflösung des Zinkoxydes fällt Schwefelnatrium das Zink als Schwefelmetall, wenn die Flüssigkeit nicht zu stark kalisch und einigermassen verdünnt war. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen nicht oder nur zum Theil.

10. Ferrocyankalium fällt weisses Ferrocyanzink $Zn^2 . Cy^3 Fe$ $\left[\begin{matrix} \text{Z̶n}^2 . \\ Cy^6 Fe \end{matrix}\right\}\Big]$, in Salzsäure unlöslich.

11. Ferridcyankalium, röthlichgelb, in Salzsäure löslich.

6. *Uran.*

a. Uranoxydul.

Die grünen Salzlösungen des Uranoxyduls gehen bei Zutritt der Luft leicht in Oxydsalze über.

1. Schwefelammonium fällt sie schwarz, Schwefeluran US [U̶ S̶].

2. Natron und Ammoniak: braunes Oxydulhydrat UO HO $\left[\begin{matrix} \text{U̶} \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$.

3. Kohlensaure Alkalien: Grüne basische Verbindungen.

4. Phosphorsaures Natron: Gelatinöses, grünes, phosphorsaures Salz.

5. Oxalsäure: Grünlichgrau.

6. Kaliumeisencyanür fällt hellbraun.

b. Uranoxyd.

1. Schwefelammonium: Das gefällte dunkelbraune Schwefeluran $U^2 S^3$ $\left[\begin{matrix} \dddot{\text{U̶}} \\ \dddot{\text{U̶}} \end{matrix}\right\} \text{S̶}^3 \Big]$ (?) ist im überschüssigen Fällungsmittel ein wenig mit brauner Farbe löslich.

Durch Schwefelwasserstoff wird Reduction zu Oxydul bewirkt, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel und grüner Färbung der Lösung.

2. Natronhydrat fällt gelbes Uranoxyd-Natron, unlöslich im Ueberschuss, NaO . 2 $U^2 O^3$ $\left[\begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix}\right\} \Theta + 2 \begin{matrix} \dddot{\text{U̶}} \\ \dddot{\text{U̶}} \end{matrix}\Big\} \Theta^3 \Big]$

3. Ammoniak ähnlich. Das gelbe Uranoxyd-Ammoniak ist im Uebermass des Fällungsmittels unauflöslich.

4. Kohlensaure Alkalien bewirken die Ausscheidung gelber basischer Salze, welche im Ueberschuss des Reagens löslich sind, doch aber später in krystallinischer Form sich theilweise abscheiden, wenn die Lösung nicht zu verdünnt. Die Verbindungen enthalten auf ein kohlensaures Oxyd zwei kohlensaures Alkali. Ammoniakverbindung: $U^2O^3\ CO^2 + 2\ NH^4O\ CO^2$.

5. Kohlensaurer Baryt. Vollständige Fällung schon in der Kälte.

6. Phosphorsaures Natron fällt gelblichweisses phosphorsaures Uranoxyd.

7. Cyankalium fällt gelb, im Ueberschuss nicht völlig auflöslich.

8. Ferrocyankalium: Rothbraun.

9. Gerbsäuresolution (Galläpfelaufguss) präcipitirt die Uranoxydlösung braun.

Das Uranoxyduloxyd ist eine ziemlich constante Verbindung, welche sich in Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst. Aus dieser Lösung fällt:

Natron: Voluminöses, braunes Oxyduloxydhydrat, im Uebermass des Reagens unlöslich.

Ammoniak fällt braunschwarz.

Kohlensaure Alkalien schmutziggrün, im grossen Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Phosphorsaures Natron: Schmutzighellgrün.

Oxalsäure: Gelblichgrün.

Trennung der Metalle der vierten Gruppe von einander und von denen der vorhergehenden Gruppen.

Bei der Trennung dient zunächst die Voruntersuchung auf trocknem Wege, insbesondere mit dem Löthrohr als Richtschnur für den Gang der Analyse. Finden sich mehrere Metalle neben einander, so pflegt wohl eins das andere zu verdecken, daher verschiedenartige Prüfungen nothwendig sind.

In Bezug auf die Trennung sei Folgendes bemerkt:

Sämmtliche Metalle
der dritten und vierten Gruppe von einander und von denen der ersten und zweiten Gruppe.

1. Mit Schwefelammonium werden alle Metalloxyde der dritten und vierten Gruppe niedergeschlagen, doch können auch mehr oder minder grosse Antheile der alkalischen Erden mit gefällt werden, indem die alkalische Schwefelammoniumlösung nicht nur etwas Schwefelsäure zu enthalten pflegt, sondern, wie bekannt, dergestalt alkalische Erden auch durch Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft niederfallen können. Hat man daher Grund zu vermuthen, alkalische Erden wären vorhanden, so können Baryt und Strontian leicht vorher durch Schwefelsäure entfernt, ein Ueberschuss des Schwefelammoniums und längeres Stehen an der Luft aber vermieden werden.

Um die Schwefelmetalle, wenn auch nicht ganz scharf, von einander zu trennen, trockne man schnell bei 100° und behandle darauf mit verdünnter Salzsäure in der Kälte.

Schwefelkobalt und Schwefelnickel bleiben ungelöst. Das Löthrohr mag entscheiden, ob beide oder nur eins vorhanden. Das Filtrat wird unter Zufügung von etwas Salpetersäure (oder chlorsaurem Kali) erwärmt, bis aller Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden und das Eisen in Oxyd übergeführt ist.

Fügt man nun Ammoniak im Uebermass zur Lösung und erwärmt bis das überschüssige Ammoniak grösstentheils ausgetrieben, so enthält der

Niederschlag: Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde, Chromoxyd und Uranoxyd.

Man filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure und fällt mit Natron;

Niederschlag: Eisenoxyd, Manganoxyd, Uranoxyd.

Filtrat: Thonerde und Chromoxyd.

(Trennung in alkalischer Lösung siehe im vorigen Abschnitt.)

Der Niederschlag durch Natron werde erst vor dem Löthrohr probirt.

Uran wird von den beiden Begleitern getrennt, indem die Salzsäure-Auflösung mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und erwärmt wird. Uranoxyd löst sich auf.

Eisen und Mangan können mit dem Löthrohr, oder aber Mangan durch Bleisuperoxyd und Salpetersäure, Eisen, als Eisen-

chlorid gelöst, durch das blaue Präcipitat mit Ferrocyankalium erkannt werden.

2. Der Anfänger mag sich immerhin zunächst an sein Schema halten und die dritte und vierte Gruppe mit Schwefelammonium ausfällen. In der Folge wird aber sicherlich das unangenehme, nicht so saubere Arbeiten mit Schwefelammonium womöglich vermieden werden. Und in der That ist das Ausfällen mit kohlensaurem Baryt schärfer und bequemer.

Sollten vorher durch Schwefelwasserstoff Metalle niedergeschlagen worden sein, so wird solcher durch Erwärmen ausgetrieben, gleichzeitig durch etwas zugefügte Salpetersäure oder chlorsaures Kali das Eisenoxydul wieder höher oxydirt. Die freie Säure wird darauf möglichst vertrieben oder abgestumpft, die Flüssigkeit erkalten gelassen und nun kohlensaurer Baryt als feines Pulver oder breiförmig im Ueberschuss zugesetzt. Man lässt eine Zeit lang in der Kälte stehen und filtrirt.

Niederschlag: Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Uranoxyd nebst überschüssigem kohlensaurem Baryt.

Filtrat enthält: Kobalt, Nickel, Mangan und Zink, natürlicherweise eine gewisse Menge Chlorbaryum, sowie Kalk, Magnesia*) und Alkalien, wenn solche in der zu untersuchenden Probe vorhanden.

a) Der Niederschlag wird in möglichst wenig Salzsäure gelöst (bei Gegenwart von schwefelsaurem Baryt bleibt dieser zurück), der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und wenn das Barytsalz sich nach längerem Stehen in der Wärme pulverig am Boden des Gefässes abgeschieden hat, durch Filtriren separirt.

Man fällt nun mit überschüssigem Aetznatron, erwärmt bis die Flüssigkeit den grünen Schein des gelösten Chromoxyds verloren und filtrirt.

Filtrat enthält die Thonerde.

Der Niederschlag wird, wenn Uranoxyd vorhanden, in Salzsäure gelöst, darauf mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak übersättigt. Uranoxyd wird dadurch gelöst.

---

*) Auf Baryt und Strontian wird vor der Behandlung mit kohlensaurem Baryt direct mit Schwefelsäure geprüft.

Eisen- und Chromoxyd können nach dem Trocknen mit Salpeter und Soda zusammengeschmolzen werden. Wasser zieht chromsaures Alkali aus und lässt das Eisenoxyd zurück.

b) Das Filtrat versetzt man mit Natron oder Kali im Ueberschuss, Zinkoxyd wird beinahe vollständig aufgelöst.

Den Niederschlag löst man wieder in Salzsäure und übersättigt mit Ammoniak unter Zusatz von Chlorammonium. Nachdem einige Zeit unter Luftzutritt erwärmt worden, ist das Mangan niedergefallen, Kobalt und Nickel sind gelöst.

Trennung einzelner Metalle von einander.

3. Eisenoxyd und Thonerde können direkt durch Kali oder Natron geschieden werden. Die saure Auflösung beider wird mit dem Alkali übersättigt und eine Zeit lang digerirt. Niederschlag: Eisenoxyd. Filtrat enthält die Thonerde, welche nach Sättigung der freien Säure durch Ammoniak ausfällt.

4. Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul. Eisenoxyd und Thonerde mit kohlensaurem Baryt niedergeschlagen in der Kälte. Manganoxydul in Lösung.

5. Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul und Zinkoxyd. Eisenoxyd und Thonerde mit kohlensaurem Baryt. Man entfernt aus dem Filtrat mit wenig Schwefelsäure den gelösten Baryt, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und fügt etwas Essigsäure hinzu. Aus dieser nicht zu sauren Flüssigkeit fällt durch Schwefelwasserstoff alles Zink als Schwefelzink. Mangan ist gelöst.

6. Eisenoxyd und Uranoxyd. Man vermischt die Auflösung mit Chlorammonium und Ammoniak, erwärmt und filtrirt. Das Uranoxyd ist nun in Auflösung befindlich.

7. Eisenoxyd und Titansäure. Beide kommen gewöhnlich zusammen vor, so in dem Rutil. Nachdem durch Schmelzen im Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali das Erz aufgeschlossen worden, wird in Wasser aufgeweicht und erwärmt. Die Titansäure (eisenhaltig) scheidet sich hierbei aus. Man hebt die eisenhaltige Lösung ab und fügt Ammoniak und Schwefelammo-

nium zum Rückstande. Das Eisenoxyd desselben verwandelt sich in Schwefeleisen. Es wird darauf warmes Wasser aufgegeben, absetzen gelassen und von dem Niederschlage wiederholt decanthirt, bis das Waschwasser nicht mehr auf Schwefelammonium reagirt. Man fügt endlich schweflige Säurelösung hinzu, worauf der schwarze Niederschlag alsbald weiss wird, indem das Schwefeleisen als unterschwefligsaures Salz in Lösung geht.

$$2\,FeS + 3\,SO^2 = 2\,FeO\;S^2O^2 + S.$$

Um die Titansäure ganz eisenfrei zu erhalten, muss sie noch 1—2 Mal in gleicher Weise behandelt werden.

8. Kobalt und Nickel.

a) Beide werden aus saurer Lösung durch Kali ausgefällt, Cyankalium in genügender Menge und einige Tropfen Säure (Salzsäure) zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr vorhanden, und eine Zeit lang erhitzt. Die Flüssigkeit pflegt eine rothbraune Farbe anzunehmen.

Uebersättigt man alsdann mit Salzsäure (unter dem Rauchfange, um von der entweichenden Blausäure nicht belästigt zu werden), so entsteht, wenn Kobalt und Nickel vorhanden, ein apfelgrüner Niederschlag Kobaltidcyannickel und zwar ist entweder Kobalt oder Nickel noch in Lösung, je nachdem das eine oder andere der Menge nach vorwaltet. In Lösung waren nämlich enthalten Kobaltidcyankalium $K^3.Cy^6\,Co^2$ und Cyannickel-Cyankalium $KCy + NiCy$. Durch die Säure wird das Cyannickel-Cyankalium zersetzt in Chlornickel, Chlorkalium und Cyanwasserstoffsäure

$$KCy + NiCy + 2HCl = KCl + NiCl + 2HCy$$

gleichzeitig setzen sich aber $3NiCl + K^3.Cy^6Co^2$ in $3KCl + Ni^3.Cy^6Co^2$ um, also auf 2Co werden 3Ni ausgefällt.

Kocht man den apfelgrünen Niederschlag mit Aetzkali, so wird er wieder zerlegt, indem

$$Ni^3.Cy^6Co^2 + 3\,KO\,HO = K^3.Cy^6Co^2 + 3\,NiO\,HO$$

geben.

Das Nickeloxydulhydrat kann nun durch Filtration separirt werden.

b) Leitet man in eine Lösung von Kobalt und Nickel in Cyankalium Chlor, so scheidet sich schwarzes Nickeloxyd aus.

c) Sättigt man die verdünnte salzsaure Auflösung beider Metalle vollkommen mit Chlor, so entsteht Kobaltchlorid Co^2Cl^3. Dasselbe fällt durch kohlensauren Baryt schon in der Kälte vollkommen, während Nickelchlorür gelöst bleibt.

d) Bei Vermischen der Lösung des Kobalt- und Nickelsalzes mit salpetrigsaurem Kali unter Zufügung von etwas Essigsäure wird das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kali niedergeschlagen. Nickel in Lösung.

e) Wird zu einer verdünnten Lösung von Kobalt und Nickel ein grosser Ueberschuss von Chlorammonium, dann Kalihydrat gefügt, so fällt Nickeloxyd (etwas kobalthaltig), Kobaltoxyd bleibt gelöst.

Ueber anderweitige besondere Trennungsmethoden muss an diesem Orte auf den dritten Theil verwiesen werden.

Zusätze.

1.

Verhalten gewisser organischer Säuren zu den Metalloxyden dieser Gruppe.

Die sogenannten nichtflüchtigen organischen Substanzen, insbesondere gewisse Säuren wie Weinsäure, Citronensäure u. A. verhindern die Fällung der Metalloxyde der 4. Gruppe aus ihren Auflösungen durch verschiedene, namentlich die alkalischen Fällungsmittel, ganz oder zum Theil.

So wird eine mit hinreichend Weinsäure versetzte Eisenoxydlösung auf Zusatz von Natron, Ammoniak und kohlensaurem Alkali nicht gefällt, doch bringt Schwefelammonium dann eine Ausscheidung von Schwefeleisen hervor und entsteht mit Ferrocyankalium Berlinerblau.

2.

Bemerkungen über die Cyanverbindüngen des Eisens.

Die grosse Anzahl der bekannten Cyanmetalle, insbesondere die sogenannten Doppelcyanide zerfallen naturgemäss in zwei Gruppen.

1. Gruppe. Solche einfache oder zusammengesetzte Cyanverbindungen, in denen das Cyan weniger fest an das betreffende Metall gebunden ist und welche mit einer auch verdünnten Säure behandelt, schon in der Kälte Blausäure entwickeln. So beispielsweise das Cyankalium, das Cyankupfer-Cyankalium u. A.

Die hierher gehörigen Doppelcyanide sind in der That aus zwei Cyanmetallen zusammengesetzte Verbindungen.

2. Gruppe. Cyanmetallverbindungen, in denen das Cyan mit einem Metall so eng verbunden erscheint, dass beide zusammen ein inniges Ganze ausmachen, die Rolle eines Radicals spielen, welcher Complex bei Behandlung mit einer, wenn auch kräftigen Säure in der Kälte keine Blausäure entwickelt. Ein vorhandenes zweites Metall (oder Wasserstoff) kann dabei durch ein anderes ausgetauscht werden. In diese Reihe stellen sich namentlich die Cyanüre des Eisens und Kobalts ($K^2 . Cy^3 Fe$). In dem Ferrocyankalium z. B. sind Eisen und Cyan eng aneinander gebunden, Kalium kann durch andere Metalle ausgetauscht werden, aber das Eisen lässt sich durch seine gewöhnlichen Reagentien darin nicht mehr nachweisen. Erst in höherer Temperatur wird die Ferrocyanverbindung zersetzt.

Man unterscheidet ein Ferrocyan $Cy^3 Fe$ [$Cy^6 Fe$] und ein Ferridcyan [$Cy|^{12} Fe^2$]. Ersteres verbindet sich direkt mit 2 H [4 H], letzteres mit 3 H [6 H] und können die Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden. Nach anderer Anschauungsweise sind die gepaarten Cyanverbindungen Doppelsalze zweier Cyanmetalle.

	Ferrocyankalium.	Ferridcyankalium.
a)	$2\,KCy + FeCy + 3\,HO$	$3\,KCy + Fe^2 Cy^3$
b)	$K^2 . Cy^3 Fe + 3\,HO$	$K^3 . Cy^6 Fe^2$
c)	$K^2 . Cfy + 3\,HO$	$K^3 . Cfdy$

$$\text{d)}\; 4\left.\begin{matrix}K\\ Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Fe\\ Cy^2\end{matrix}\right\} + 3\,H^2\Theta \qquad 6\left.\begin{matrix}K\\ Cy\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\}Cy^6 \quad ^{1)}$$

$$\text{e)}\; \left.\begin{matrix}K^4\\ Cy^6\,Fe\end{matrix}\right\} \qquad + 3\,H^2\Theta \qquad \left.\begin{matrix}K^6\\ Cy^{12}\,Fe^2\end{matrix}\right\} \quad ^{2)}$$

Die Reactionen des Ferro- und Ferridcyankaliums auf Eisenoxydul und Eisenoxydsalz sind nun die folgenden:

Eisenoxydulsalz.

I.

$$2\;FeCl + (2\;KCy + FeCy) = 2\;KCl + 3\;FeCy\;^{3)}$$

oder:

$$2\;FeCl + K^2\;.\;Cy^3Fe = 2\;KCl + Fe^2\;.\;Cy^3Fe$$

$$\left[2\left.\begin{matrix}Fe\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K^4\\ Cy^6Fe\end{matrix}\right\} = 4\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Fe^2\\ Cy^6\;Fe\end{matrix}\right\}\right]$$

II.

$$3\;FeCl + (3\;KCy + Fe^2Cy^3) = 3\;KCl + (3\;FeCy + Fe^2Cy^3)\;^{4)}$$

oder:

$$3\;FeCl + K^3\;.\;Cy^6Fe^2 = 3\;KCl + Fe^3\;.\;Cy^6Fe^2$$

$$\left[3\left.\begin{matrix}Fe\\ Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K^6\\ Cy^{12}\;Fe^2\end{matrix}\right\} = 6\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Fe^3\\ Cy^{12}\;Fe^2\end{matrix}\right\}\right.$$

Eisenoxydsalz.

III.

$$2\;Fe^2Cl^3 + 3\,(2\;KCy + FeCy) = 6\;KCl + (3\,FeCy + 2\;Fe^2Cy^3)\;^{5)}$$

$$2\;Fe^2Cl^3 + 3\;K^2\;.\;Cy^3Fe = 6\;KCl + Fe^4\;.\;3\;Cy^3Fe$$

$$\left[2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\}Cl^6 + 3\left.\begin{matrix}K^4\\ Cy^6\,Fe\end{matrix}\right\} = 12\left.\begin{matrix}K\\ Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}{}^4\\ Cy^{18}Fe^3\end{matrix}\right\}\right]$$

---

[1]) Die Formel nach typischer Betrachtungsweise zu verdoppelt, denn die Molekularformeln für Eisencyanür und Eisencyanid sind: $\left.\begin{matrix}Fe\\ Cy^2\end{matrix}\right\}$ und $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\}Cy^6$ u. s. f.

[2]) Die Formel entspricht auch genau der Atomigkeit der Componenten, denn in $\left.\begin{matrix}K^4\\ Cy^6Fe\end{matrix}\right\}$ sind Cy^2 durch Fe und Cy^4 durch K^4, in $\left.\begin{matrix}K^6\\ Cy^{12}Fe\end{matrix}\right\}$ Cy durch $\overset{'''}{Fe}{}^2$ und Cy^6 durch K^6 gebunden.

[3]) Weiss, wird bei Luftzutritt allmählig blau (Uebergang in II.).

[4]) Turnbull's Blau. [5]) Berliner Blau.

IV.

$$Fe^2Cl^3 + (3\ KCy + Fe^2Cy^3) = 3\ KCl + 2\ Fe^2Cy^3$$ [1]

$$Fe^2Cl^3 + K^3\ .\ Cy^6Fe^2 = 3\ KCl + Fe^2\ .\ Cy^6Fe^2$$

$$\left[\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\ \overset{'''}{Fe}\end{matrix}\right\}Cl^6 + \left.\begin{matrix}K^6\\ Cy^{12}Fe^2\end{matrix}\right\} = 6\ KCl + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}{}^2\\ Cy^{12}Fe^2\end{matrix}\right\}\Bigg]$$

3.

Darstellung von Uranoxyd aus dem Uranpecherz.

(Uranoxydoxydul mit Beimengungen sehr mannichfaltiger Metalle.)

Das grünlich schwarze feinpulverisirte Erz wird mit Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure in der Porcellanschale erwärmt bis alles aufgeschlossen, die überschüssige Säure so viel als möglich verdampft, dann mit Wasser verdünnt und der unlösliche Rückstand abfiltrirt. Aus dem Filtrat werden die Metalle der fünften und sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden (s. u.); man filtrirt dann ab, fügt etwas Salzsäure und Salpetersäure hinzu unter Erwärmen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben und das Eisen wieder in Oxyd übergeführt ist, trennt den ausgeschiedenen Schwefel durch Filtration von den gelösten Metalloxyden, neutralisirt die Säure ziemlich mit kohlensaurem Natron und fällt vermittelst überschüssigen kohlensauren Baryts in der Kälte Eisen- und Uranoxyd aus.

Der Niederschlag wird in Chlorwasserstoffsäure aufgenommen, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und nachdem er sich durch Erwärmen abgesetzt, abfiltrirt. Man übersättigt nun mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, wodurch das Eisenoxyd gefällt wird, das Uranoxyd indessen in Lösung bleibt.

Bei Concentration der Auflösung scheidet sich kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak gelb und krystallinisch aus, und kann daraus leicht Uranoxyd, durch direktes Glühen grünes Oxyduloxyd erhalten werden.

---

[1]) Es entsteht kein Niederschlag, die Flüssigkeit nimmt nur eine dunklere grünliche Färbung an.

Vierte Abtheilung.

Schwere und edle Metalle.

Die dieser Abtheilung angehörigen Metalle, die edlen und schweren Metalle, werden schon aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, weil nämlich die Schwefelverbindungen derselben von verdünnten Säuren nicht verändert werden. Sie fallen natürlich auch aus neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff nieder. Macht man gleichzeitig alkalisch oder behandelt man die Schwefelmetalle mit einem Uebermass von Schwefelalkali (Schwefelammonium, Schwefelnatrium ...), so bleiben die einen unverändert (fünfte Gruppe), die andern lösen sich auf (sechste Gruppe), indem die Schwefelmetalle mit den Schwefelalkalien lösliche Verbindungen eingehen. Behandelt man also Auflösungen von Körpern der fünften und sechsten Gruppe mit einem Uebermass von Schwefelammonium, so wird der Niederschlag Schwefelmetalle der fünften, die Lösung solche der sechsten Gruppe enthalten.

Uebrigens sind die kohlensauren und phosphorsauren Salze hierher gehöriger Metalle, wenn überhaupt solche Salze bestehen, in Wasser nicht auflöslich.

Fünfte Gruppe.

Quecksilber. Silber. Blei. Wismuth. Kupfer. Kadmium.

Palladium. Ruthenium. Rhodium. Osmium.

Quecksilber Hg. [Hg]. Weiss, doch neben Silber ein wenig bläulich erscheinend. Es ist flüssig, erstarrt aber bei — 40°; kann bei dieser Temperatur sogar in regulären Octaëdern krystallisirt erhalten werden. Bei 360° verflüchtigt sich das Metall und bildet einen farblosen Dampf, indessen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsames Verdunsten ein.

Spec. Gew. bei + 4° 13,58. Zwischen 0° und 100° ist der Ausdehnungscoëfficient 0,00018. Spec. Gew. des Dampfes 6,91.

Das Quecksilber verbindet sich mit vielen Metallen (Amalgame). Beim Erwärmen an der Luft wird langsam rothes Oxyd

gebildet. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Quecksilber wenig an. Concentrirte Schwefelsäure bildet beim Erwärmen unter Entwickelung von schwefliger Säure schwefelsaures Oxyd. Salpetersäure verwandelt kalt und verdünnt das Metall in salpetersaures Oxydul, heiss und concentrirt in salpetersaures Oxyd.

Silber Ag. Das weisseste Metall, glänzend und geschmeidig, etwas härter als Gold. Natürlich in Krystallen des regulären Systems gefunden. Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei ungefähr 1000° (Kupfer schmilzt etwas schwerer). Spec. Gewicht des geschmolzenen Metalles 10,5. Chlorwasserstoffsäure greift das Metall nur schwach an, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Silberoxyd, Salpetersäure löst mit Leichtigkeit zu salpetersaurem Oxyd.

Blei Pb [~~P~~b]. Bläulich weiss, glänzend, an der Luft bald grau anlaufend, sehr weich und dehnbar, auf Papier abfärbend. Kann octaëdrisch krystallisirt erhalten werden. Schmilzt bei 325° und besitzt ein spec. Gew. von 11,45.

Von Schwefelsäure und beinahe ebenso von Salzsäure wird das Blei auch beim Erhitzen wenig verändert, von Salpetersäure indessen leicht zu salpetersaurem Bleioxyd aufgelöst.

Wismuth Bi. Besitzt eine röthlichweisse Farbe, zeigt starken Glanz und ist ausgezeichnet blättrigkrystallinisch und spröde.

Krystallform: beinahe stumpfes Rhomboëder. Schmelzpunkt 264°. Spec. Gew. 9,8.

In Salzsäure löst sich das Metall kaum, in Schwefelsäure bei Erwärmen langsam zu schwefelsaurem Wismuthoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure bewirkt die Lösung leicht.

Kupfer Cu [~~C~~u]. Roth (gelblichroth), äusserst zäh und dehnbar, krystallisirt regulär und findet sich solchergestalt in der Natur. Sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 1100°, das spec. Gewicht beträgt 9,4—9,5.

Von Salzsäure wird es nicht angegriffen, von Schwefelsäure in der Wärme unter Entbindung von schwefliger Säure, von Salpetersäure leicht zu salpetersaurem Kupferoxyd aufgelöst.

Cadmium Cd [Cd]. Weisses, glänzendes Metall, geschmeidig, schmelzbar und ziemlich flüchtig (leichter wie Zink). Spec. Gew. 8,6. Verhält sich gegen Säuren ähnlich dem Zink.

Palladium Pd [Pd]. Weiss in grau gehend, dehnbar, schwer schmelzbar. Spec. Gew. 11,4. Löst sich in Salpetersäure.

Rhodium Rh [Rh]. Glänzend und weiss, beinahe wie Aluminium, weich und dehnbar. Sehr schwer schmelzbar (schwerer wie Platin).

In allen Säuren unlöslich, kann dagegen durch Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Alkali aufgeschlossen werden. Spec. Gew. 12,1.

Ruthenium Ru [Ru]. Grauweiss, spröde und hart, in Säuren unlöslich. Spec. Gew. 11,0 bis 11,4. Das Ruthenium schmilzt sehr schwierig.

Osmium Os [Os]. Grau, sehr hart, spröde und schwer schmelzbar; ist auch in kleinen Krystallen erhalten worden. Spec. Gew. 21,3. Wird von Säuren leichter angegriffen, wie die vorhergehenden Metalle.

Sauerstoffverbindungen.

Quecksilberoxydul $\mathrm{Hg^2O}$ [$\mathrm{Hg^2\Theta}$]. Schwarzgraues Pulver, welches sich leicht durch Licht und Wärme in Quecksilber und Quecksilberoxyd zerlegt.

Quecksilberoxyd HgO. [$\mathrm{Hg\Theta}$]. Durch Fällen aus Quecksilberoxydsalzen gelb, aus salpetersaurem Quecksilberoxyd oder Oxydul in der Wärme erhalten roth, krystallinisch.

Die Oxyde des Quecksilbers zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, in Wasser sind sie unlöslich.

Silberoxydul $\mathrm{Ag^2O}$ [$\mathrm{Ag^4\Theta}$]. Schwarz. Wenig gekannt.

Silberoxyd AgO [$\mathrm{Ag^2\Theta}$]. Braun ins Graue, in Wasser nicht ganz unlöslich. Der Sauerstoff wird in der Wärme abgegeben.

Silbersuperoxyd $\mathrm{AgO^2}$ [$\mathrm{Ag^2\Theta^2}$]. Wenig gekannt.

Bleisuboxyd $\mathrm{Pb^2O}$ [$\mathrm{Pb^2\Theta}$]. Schwarzgrau.

Bleioxyd PbO [$\mathrm{Pb\Theta}$]. Gelb, in der Glühhitze schmelzbar. Das Hydrat weiss, pulverig.

Bleisuperoxyd PbO^2 $[Pb\Theta^2]$. Dunkelbraun. Beim Glühen wird es zu Bleioxyd, letzteres giebt indessen keinen Sauerstoff weiter ab.

Die rothen Mennige besitzen die Formel Pb^3O^4, vielleicht $PbO.P^2O^3$, wenn das Oxyd Pb^2O^3 existirt; den vierten Theil ihres Sauerstoffs geben sie in wenig erhöhter Temperatur leicht ab.

Wismuthoxydul BiO^2 $[Bi\Theta]$. Schwarzgrau.

Wismuthoxyd BiO^3 $[Bi^2\Theta^3$ (?)]. Gelbes Pulver oder gelbe glänzende Nadeln. In Rothglühhitze schmelzbar und vorübergehend dunkler werdend. Das Hydrat ist weiss.

Wismuthsäure BiO^5 $[Bi^2\Theta^5]$. Braun, das Hydrat ein rothes Pulver. In der Glühhitze giebt es Sauerstoff ab.

Kupferoxydul Cu^2O $[Cu^2\Theta]$. Roth, das Hydrat gelb. Nimmt bei Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und wird zu Oxyd. Natürlich in regulären Krystallen, Rothkupfererz.

Kupferoxyd CuO $[Cu\Theta]$. Schwarz. Das Hydrat bläulichgrün, verliert indessen das Hydratwasser schon in Berührung mit heissem Wasser.

Cadmiumoxyd CdO $[Cd\Theta]$. Braun. Das Hydrat weiss.

Ueber die Metalle Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium siehe im Anhang zur sechsten Gruppe.

Schwefelverbindungen.

Quecksilbersulfür Hg^2S $[Hg^2S]$. Schwarz. Zerfällt schon in gelinder Wärme in Quecksilbersulfid und Schwefel.

Quecksilbersulfid HgS $[HgS]$. Auf nassem Wege erhalten (amorpher Zustand) schwarz. Das natürlich vorkommende Erz, der Zinnober hochroth, krystallisirt rhomboëdrisch, in der Regel in derben Aggregaten. Spec. Gew. 8—8,2.

Schwefelsilber AgS $[Ag^2S]$. Schwarz. Kommt auch natürlich vor, zuweilen octaëdrisch krystallisirt (Glaserz).

Schwefelblei PbS $[PbS]$. Schwarz. Der Bleiglanz findet sich in Krystallen des regulären Systems, häufig derb krystallinisch, gross- und feinkörnig. Er besitzt eine bleigraue Farbe mit schwach röthlichem Stich. Spec. Gew. 7,4—7,6.

Schwefelwismuth BiS^3 $[Bi^2 S^3]$. Fällt schwarz aus der Wismuthoxydlösung. Der natürliche Wismuthglanz ist bleigrau, in der Regel gelb oder bunt angelaufen und krystallisirt in rhombischen Säulen. Spec. Gew. 6,4 — 6,6.

Kupfersulfür und Kupfersulfid sind beide schwarz. Als Fossil kommt ersteres nicht selten in rhombischen, dunkel bleigrauen, in der Regel angelaufenen Krystallen vor, Kupferglanz. Häufiger in Verbindung mit Schwefeleisen als Kupferkies $Cu^2 S + Fe^2 S^3$ $\left[Cu^2 S . \left.\begin{matrix} Fe''' \\ Fe''' \end{matrix}\right\} S^3\right]$ in messinggelben, oft bunt angelaufenen Krystallen des tetragonalen Systems, sehr gewöhnlich in derben Massen. Spec. Gew. 4,1—4,3.

Schwefelcadmium CdS . $[Cd S]$. Auf nassem Wege erhalten tiefgelb. Der Greenockit wird in pomeranzengelben bis braunen hexagonalen Krystallen zu Bishopton in Schottland gefunden.

Salze.

Von kohlensauren Salzen seien hervorgehoben:

Kohlensaures Bleioxyd $PbO\,CO^2$ $\left[\left.\begin{matrix} C''O \\ Pb \end{matrix}\right\} O^2\right]$. Aus Bleisalzen als schweres weisses Pulver gefällt. Natürlich in rhombischen, dem Arragonit isomorphen Krystallen, farblos und auch gefärbt, namentlich gelb und braun. Spec. Gew. 6,4—6,6.

Kohlensaures Kupferoxyd. Werden Kupferoxydsalze mit kohlensauren Alkalien niedergeschlagen, so fallen bläulichgrüne basische Salze.

Der grüne Malachit $2\,CuO\,CO^2 + HO$ $\left[\left.\begin{matrix} C''O \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Cu \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$ (Spec. Gew. 3,6 — 4,0) und der blaue Azurit (Kupferlasur) $3\,CuO . 2\,CO^2 + HO$ $\left[2 \left.\begin{matrix} C''O \\ Cu \end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix} Cu \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$ (spec. Gew. 3,7—3,8) krystallisiren beide im monoklinoëdrischen System; häufig derb.

Haloidsalze.

Quecksilberchlorür (Calomel) Hg^2Cl $[Hg^2Cl^2]$. Rhombische Prismen oder durch Sublimation erhalten, durchscheinende,

krystallinische, geschmolzene Masse (natürlich als tetragonales Quecksilberhornerz). In Wasser ist das Salz so gut wie unlöslich. Von Salzsäure wird es in der Wärme in lösliches Quecksilberchlorid und sich abscheidendes Quecksilber zersetzt. Salpetersäure wirkt leicht auflösend.

Quecksilberchlorid (Sublimat) HgCl [$\text{Hg}Cl^2$]. Krystallisirt rhombisch, sublimirt als durchsichtige krystallinische Masse. Das Pulver ist weiss, von Quecksilberchlorür hellgelb. In Wasser (1 Th. in 16 Th. von 0° und in 2 Th. von 100°) und noch leichter in Weingeist löslich. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Das Salz schmilzt bei 265° und verflüchtigt ein wenig unter 300°. Spec. Gew. 5,4.

Chlorsilber AgCl [Ag^2Cl^2]. Weisser käsiger Niederschlag, welcher bei 260° schmilzt und hornartig erstarrt, am Lichte sich langsam schwärzt. Natürlich als regulär krystallisirendes Hornsilber. Spec. Gew. 5,45. In Säuren ist das Salz so gut wie unlöslich, leicht dagegen in Ammoniak. Mit den Chloralkalien bildet es lösliche Doppelsalze.

Chlorblei PbCl [$\text{Pb}Cl^2$]. Mehr oder weniger grosse rhombische glänzende Krystalle, welche in Wasser auch beim Erwärmen schwer auflöslich sind. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten hornartig. In Ammoniak unlöslich.

Chlorwismuth $BiCl^3$ [Bi^2Cl^6 (?)]. Grauweisse, schmelzbare und zerfliessliche Verbindung.

Kupferchlorür Cu^2Cl [Cu^2Cl^2]. Weiss. Regulär krystallisirt zu erhalten. Wird von Wasser nicht aufgenommen, von Salzsäure aber reichlich gelöst. Oxydirt sich an der Luft und wird grün.

Kupferchlorid CuCl [$CuCl^2$]. Braune, an der Luft zerfliessliche und mit grüner Farbe in Lösung gehende Substanz.

Chlorcadmium CdCl [$CdCl^2$]. Weisses, schmelzbares und beim Abkühlen zu einer glänzenden und krystallinischen Masse erstarrendes, in höherer Temperatur flüchtiges Salz. In Wasser leicht löslich.

Von schwefelsauren Salzen werden namentlich aufgeführt:

Schwefelsaures Bleioxyd (Bleivitriol) $PbO\ SO^3$ $\left[\left.\begin{matrix}S''O^2 \\ Pb\end{matrix}\right\} O^2\right]$, als Mineral in rhombischen, dem Schwerspath iso-

morphen Krystallen (spec. Gew. 6,2) vorkommend; aus Bleilösungen fällt mit Schwefelsäure ein schweres weisses, in Wasser beinahe unlösliches Pulver; concentrirte Säuren lösen es reichlicher.

Schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol) $CuO\,SO + 5HO$ $\left[\left.\begin{matrix}SO^2\\ Cu\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 5\,H^2\Theta\right]$. Schön lasurblaue wohlausgebildete prismatische Krystalle des triklinoëdrischen Systems. Sie verwittern etwas an der Luft, verlieren bei 100° 4 Aeq. Wasser, das fünfte erst bei 200° und zwar erscheint das wasserfreie Salz weiss. Scharf geglüht entweicht schweflige Säure und bleibt Kupferoxyd.

Der Kupfervitriol ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, 100 Th. Wasser lösen bei 10° 37 Thle., bei 100° 203 Thle. des Salzes.

Salpetersaure Salze.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, neutrales Salz $Hg^2O\,NO^5 + 2\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\ Hg\end{matrix}\right\}\Theta + H^2\Theta\right]$. Kleine farblose schief rhombische (monoklinoëdrische) Tafeln, welche in wenig Wasser, wenn auch schwer sich lösen, von vielem Wasser jedoch unter Abscheidung basischer Salze zersetzt werden. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, entweichen zunächst rothe Dämpfe unter Bildung von Quecksilberoxyd im Rückstande, später zerfällt auch das letztere in Sauerstoff und sublimirendes Quecksilber.

Salpetersaures Quecksilberoxyd. Weniger beständig. Eine Auflösung davon wird erhalten, wenn Quecksilber mit einem Ueberschuss von Salpetersäure so lange erwärmt wird, bis die Lösung von Salzsäure nicht mehr gefällt wird.

Salpetersaures Silberoxyd $AgO\,NO^5$ $\left[\left.\begin{matrix}N\Theta^2\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta\right]$. Die rhombischen Krystalle des Salzes sind farblos und gewöhnlich tafelförmig. In Wasser leicht löslich, sogar an der Luft zerfliesslich.

Das salpetersaure Silberoxyd schmilzt leicht und erscheint erkaltet auf dem Bruch strahligkrystallinisch (Höllenstein). In höherer Temperatur wird es zersetzt, der Rückstand ist Silbermetall; auch schwärzt sich das Salz am Licht.

Salpetersaures Bleioxyd PbO NO⁵ $\left[\left.\begin{matrix}(N\Theta^2)^2\\ Pb\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$.
Regelmässig octaëdrisch, gewöhnlich weiss und undurchsichtig. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2 Theilen Wasser. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, werden rothe Untersalpetersäuredämpfe entwickelt und bleibt gelbes Bleioxyd zurück.

Salpetersaures Wismuthoxyd. Das Salz $BiO^3 . 3\,NO^5 + 9\,HO$ $\left[\left.2\begin{matrix}(N\Theta^2)^3\\ Bi\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 9\,H^2\Theta\right]$ kann aus salpetersaurer Lösung in Krystallen erhalten werden. Fügt man aber zur Auflösung kaltes Wasser, so scheidet sich u. A. ein weisses basisches Salz $BiO^3 . NO^5 + 2\,HO$ $\left[\left.\begin{matrix}N\Theta^2 . H^2\\ Bi\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ aus. Es besteht eine ganze Reihe basisch salpetersaurer Wismuthsalze, alle in Wasser schwer löslich und bei längerer Behandlung damit immer mehr Säure abgebend. An der Luft geglüht wird Wismuthoxyd hinterlassen.

Nachweisung der Körper der fünften Gruppe auf trocknem Wege.

1. Werden Metallverbindungen dieser Abtheilung im Kohlengrübchen vor dem Löthrohr für sich oder besser mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, so werden die Metalle als Reguli reducirt, mit oder ohne Beschlag.

Quecksilber verflüchtigt sich, kann indessen bei vorsichtigem Blasen an einzelnen Stellen zu Tröpfchen condensirt werden.

Silber als weisses dehnbares Korn.

Blei bläulichweiss, dehnbar, leicht schmelzbar. Gleichzeitig gelber bis rother Oxydbeschlag, in der Reductionsflamme mit bläulichweissem Schein.

Wismuth. Flüchtig.

Das Metallkorn ist röthlichweiss, spröde und zerspringt unter dem Hammer. Der Beschlag ist in der Hitze dunkel, nach dem Erkalten heller gelb, doch etwas mehr braun wie der Bleibeschlag, welcher in dem Reductionsfeuer wie dieser, doch ohne Färbung der Flamme flüchtig ist.

Kupfer. Das Korn ist roth, dehnbar.

Cadmium, weisses Metallkorn. Der Beschlag ist bräunlichgelb, um denselben herum erscheint die Kohle bunt angelaufen.

2. Die Phosphorsalz- wie die Boraxperle wird durch Kupfer ausgezeichnet gefärbt.

Im Oxydationsfeuer erscheint sie in der Hitze grün, nach dem Erkalten blau, wenn die Menge des Kupfers in derselben nicht zu gross, sonst mehr grünlichblau. Im Reductionsfeuer wird sie braunroth und undurchsichtig, namentlich, wenn zur Beförderung der Reduction ein Zinnkörnchen eingeführt worden; ein wenig vorhandenen Antimons oder Wismuths verändern jedoch im letzteren Falle den Ton in grau bis schwarz.

3. Das Quecksilber lässt sich in einer Verbindung leicht entdecken, wenn ein wenig davon mit einem Uebermass von kohlensaurem Natron oder Natronkalk im Proberöhrchen erhitzt wird. Ist Quecksilber zugegen, so beschlägt sich das Röhrchen an der nicht direct dem Feuer ausgesetzten Wandung mit Kügelchen des Metalles.

Reactionen
der Metalloxyde dieser Gruppe in ihren Lösungen.

1. *Quecksilber.*

a) Quecksilberoxydul.

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Der schwarze Niederschlag ist Quecksilbersulfür Hg^2S [~~Hg^2 S~~], unlöslich in nicht zu concentrirter Salpetersäure und Salzsäure, leicht löslich in Königswasser unter Bildung von löslichem Chlorid. Von Schwefelammonium wird das Quecksilbersulfür nicht verändert, dagegen bei Anwesenheit von freiem fixem Alkali oder auch bei Behandlung mit einer concentrirten Schwefelalkalilösung aufgelöst. Bei hinreichender Verdünnung mit Wasser wird letzterenfalls das Schwefelmetall wieder abgeschieden. In höherer Temperatur zerfällt das Halb-Schwefelquecksilber in Metall und Einfachschwefelmetall.

2. **Natron:** Schwarzes Quecksilberoxydul, Hg^2O [$\text{Hg}^2\,\Theta$], unlöslich im Ueberschuss.

3. **Ammoniak.** Schwarz. Aus der Lösung des salpetersauren Oxyduls der sog. Mercurius solubilis Hahnemanni:

$3\,Hg^2O\,.\,NH^3\,.\,NO^5$ (?). Vielleicht:

$$N\,Hg^2\,H^2O\,.\,NO^5\,.\,2\,Hg^2O.\left(\begin{matrix} N\Theta^2 \\ N\left\{\begin{matrix} Hg \\ H^2 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\right\}\Theta\Bigg).$$

4. **Kohlensaures Ammoniak.** Aehnlich.

5. **Kohlensaures Natron.** Es fällt schmutzig gelbes basisches Salz.

6. **Kohlensaurer Baryt** fällt schon in der Kälte vollständig. Der Niederschlag enthält indessen Quecksilberoxyd und Metall.

7. **Phosphorsaures Natron:** Weisses phosphorsaures Salz; in der Wärme wird Quecksilber ausgeschieden.

8. **Oxalsäure:** Weisses Oxydulsalz.

9. **Chromsaures Kali:** Ziegelrothes, pulveriges basisches Salz, mit etwas Salpetersäure erwärmt entsteht daraus das schön rothe neutrale Salz $Hg^2O\;CrO^3$ $\left[\left.\begin{matrix} Cr''\Theta^2 \\ Hg^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$.

10. **Schwefelsäure** fällt weisses schwefelsaures Oxydul.

11. **Salzsäure:** Quecksilberchlorür Hg^2Cl [Hg^2Cl^2], weiss, unlöslich im Uebermass des Fällungsmittels; beim Erwärmen mit der Säure entsteht indessen lösliches Chlorid unter Abscheidung von Metall. Auf Zusatz von Salpetersäure löst sich das Chlorür leicht.

12. **Jodkalium.** Der Niederschlag ist schmutzig grüngelbes Quecksilberjodür Hg^2J [Hg^2J^2], im hinreichenden Ueberschuss des Fällungsmittels auflöslich. Uebrigens enthält der Niederschlag immer eine gewisse Menge Quecksilberjodid.

13. **Zinnchlorür** bewirkt zunächst Ausscheidung von weissem Chlorür, bei weiterem Zusatz fällt indessen sehr bald graues Metall.

14. **Kupfer, Zink** reduciren leicht das Quecksilberoxydulsalz. Auf blankem Kupferblech erhält man einen hellgrauen, in

der Hitze flüchtigen Fleck, wenn ein Tropfen der Salzlösung darauf gegeben wird.

15. Ferrocyankalium fällt weiss.

16. Ferridcyankalium rothbraun, mit der Zeit weiss werdend.

b) Quecksilberoxyd.

1. Schwefelwasserstoff (Schwefelammonium), schlägt schwarzes Quecksilbersulfid $Hg\,S$ $[\overline{Hg}\,\overline{S}]$ nieder, unlöslich in Salzsäure und Salpetersäure, dagegen löslich in einem Gemenge von beiden. Es löst sich auch in concentrirten Schwefelalkalien, wenn die Flüssigkeit freies fixes Alkali enthält, beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich wiederum Schwefelmetall aus. Fügt man Schwefelwasserstoff zu einer Quecksilberoxydlösung, so ist die Fällung anfänglich weiss, wird darauf roth, braun, endlich, wenn das Reagens in hinreichender Menge zugefügt worden, schwarz; anfänglich ist nämlich nur ein Theil des Quecksilbers mit Schwefel verbunden (basische Verbindung).

2. Natron: Gelbes Oxyd.

3. Ammoniak: Weisse Amidverbindung. Aus der Quecksilberchloridlösung: $Hg\,Cl + NH^2\,Hg \left[N \left\{ \begin{matrix} \overline{Hg} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Cl \right]$ (weisser Praecipitat, Quecksilberamidchlorid). Enthält eine salpetersaure Quecksilberoxydlösung viel freie Salpetersäure, so entsteht durch Ammoniak, auch wenn im Ueberschuss zugesetzt, keine Fällung.

4. Kohlensaures Ammoniak verhält sich gleich.

5. Kohlensaures Natron. Der Niederschlag ist braunrothes basisches Salz. Bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniaksalzen sind die Niederschläge, welche Alkalien in Quecksilbersalzen hervorrufen, weiss.

6. Kohlensaurer Baryt fällt die Quecksilberchloridlösung nicht, die Oxydlösung schon in der Kälte und vollständig.

7. Phosphorsaures Natron. In der Chloridlösung kein Niederschlag, in der Oxydlösung weisses phosphorsaures Salz.

8. Oxalsäure, ebenfalls nur in der Oxydlösung fällend, weisses oxalsaures Salz.

9. Jodkalium bewirkt die Ausscheidung von schön hochrothem Quecksilberjodid, löslich sowohl im Ueberschuss des Jodkaliums als des Quecksilbersalzes.

10. Cyankalium. Eine Ausscheidung von weissem Quecksilbercyanid erfolgt nur in der Oxydlösung, doch wird das gefällte Cyanid von überschüssigem Cyankalium aufgenommen.

11. Ferrocyankalium fällt weiss.

12. Ferridcyankalium nur die Oxydlösung gelb.

13. Schwefelsaures Eisenoxydul verändert die Chloridsolution nicht, aus der Oxydlösung wird metallisches Quecksilber schon in der Kälte niedergeschlagen.

14. Zinnchlorür. Anfänglich fällt weisses Chlorür, nachher, wenn hinreichend von dem Fällungsmittel zugesetzt worden, graues Metall.

15. Auf Kupfer wird durch ein Quecksilberoxydsalz ebenso ein grauer Fleck hervorgerufen, wie oben mitgetheilt worden.

2. *Silberoxyd.*

1. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelsilber AgS [Ag^2 S̶], löslich in Salpetersäure in der Wärme; mit Salzsäure erwärmt entsteht unlösliches Chlorsilber, verdünnte Säuren wirken in der Kälte wenig ein. Schwefelammonium verhält sich gleich.

2. Natron: Braunes Silberoxyd.

3. Ammoniak. Das gefällte Silberoxyd ist im Uebermass von Ammoniak leicht löslich.

4. Kohlensaures Natron. Weisses kohlensaures Silberoxyd AgO CO^2. $\left[\left.\begin{matrix} C''O \\ Ag^2 \end{matrix}\right\} O^2\right]$.

5. Kohlensaures Ammoniak. Das gefällte kohlensaure Oxyd löst sich im Ueberschuss. Kohlensaurer Baryt. Keine Fällung.

6. Phosphorsaures Natron. Das gelbe phosphorsaure Silberoxyd 3AgO.PO^5 $\left[\left.\begin{matrix} P'''O \\ Ag^3 \end{matrix}\right\} O^3\right]$ ist in Ammoniak und in Salpetersäure leicht löslich, Salzsäure bildet Chlorsilber.

7. Chromsaures Kali: Dunkelrothes chromsaures Silberoxyd $AgO.2CrO^3 \left\{ \begin{array}{c} \left. \begin{array}{c} Cr''O^2 \\ Ag^2 \\ Cr''O^2 \end{array} \right\} O^3 \end{array} \right\}$, in vielem Wasser, sowie in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

8. Oxalsäure: Weisses oxalsaures Silberoxyd $AgO\ C^2O^3$ $\left[\left. \begin{array}{c} C_2''O^2 \\ Ag^2 \end{array} \right\} O^2 \right]$ aus neutraler Lösung.

9. Chlorwasserstoffsäure schlägt aus Silberlösungen weisses, käsiges, vermöge seiner Schwere sich leicht absetzendes, am Licht sich schwärzlich violett färbendes Chlorsilber nieder, in ganz verdünnter Auflösung entsteht wenigstens eine weisse opalisirende Trübung. Wie Chlorwasserstoffsäure wirken auch lösliche Chlormetalle. Das Chlorsilber ist unlöslich in Säuren (concentrirte Salzsäure löst es ein wenig auf), leicht löslich dagegen in Ammoniak, auch in Cyankalium und in unterschwefligsaurem Natron. Es ist leicht schmelzbar und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser übergossen, wird durch Zink, ferner beim Erwärmen mit einer Auflösung von Traubenzucker (auch Honig) leicht und vollständig graues Metall reducirt. Frisch gefälltes Chlorsilber mit Aetzkali gekocht, geht in Silberoxyd über.

10. Jodkalium: Hellgelbes Jodsilber. Ebenfalls in Säuren unlöslich, dagegen in Ammoniak wenig löslich. Cyankalium und unterschwefligsaures Natron wirken wie auf Chlorsilber. Auch das Jodsilber schmilzt beim Erhitzen.

11. Cyankalium: Weisses, käsiges Cyansilber, löslich im Ueberschuss; verdünnte Säuren wirken wenig ein, concentrirte Salpetersäure löst unter Entwickelung von Blausäure, concentrirte Salzsäure verwandelt es zum Theil in Chlorsilber.

12. Ferrocyankalium fällt weiss.

13. Ferridcyankalium rothbraun.

14. Reducirende Substanzen, wie schweflige Säure u. A., Eisen, Zink, Kupfer, schlagen graues pulveriges Metall aus den Lösungen nieder.

3. *Bleioxyd.*

1. Schwefelwasserstoff: Es fällt schwarzes Schwefelblei PbS [Pb S], in verdünnten Säuren unlöslich; mit concentrirter Salpetersäure behandelt bleibt weisses schwefelsaures Bleioxyd ungelöst, doch geht ein Theil des Bleis an Salpetersäure gebunden in Auflösung. Aus sehr saurer Auflösung entsteht kein Niederschlag, sehr verdünnte Flüssigkeiten werden braun gefärbt; wenn Schwefelwasserstoff in ungenügender Menge zugefügt worden, so ist nicht alles Blei mit Schwefel verbunden und die Fällung röthlich von Farbe.

Schwefelammonium wirkt ebenso.

2. Natron: Weisses Bleioxydhydrat 3 PbO . HO $\left[\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\} \Theta^2 + \left.\begin{matrix}Pb\\H^2\end{matrix}\right\} \Theta^2\Big]$, im nicht zu geringen Ueberschuss auflöslich.

3. Ammoniak: Weisses basisches Salz, unlöslich im Ueberschuss.

4. Kohlensaures Natron: Weisses basisches kohlensaures Salz, unlöslich im Ueberschuss, löslich in viel freiem Aetzkali.

5. Kohlensaures Ammoniak ebenso.

Kohlensaures Baryt fällt in der Kälte nicht.

6. Phosphorsaures Natron: Weisses, in Salpetersäure wie in Aetzkali lösliches Bleiphosphat*).

7. Oxalsäure. Das weisse oxalsaure Bleioxyd ist in Salpetersäure löslich.

8. Chromsaures Kali. Das gefällte chromsaure Bleioxyd $PbO\,CrO^3 \left[\left.\begin{matrix}Cr''\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\} \Theta^2\right]$ ist in Aetzkali löslich, dagegen in verdünnter Salpetersäure unlöslich.

9. Schwefelsäure schlägt auch aus verdünnten Bleilösungen weisses pulveriges schwefelsaures Bleioxyd $PbO\,SO^3 \left[\left.\begin{matrix}S''\Theta^2\\Pb\end{matrix}\right\} \Theta^2\right]$

---

*) In der Natur findet sich phosphorsaures Bleioxyd verbunden mit Chlorblei als hexagonal krystallisirter Pyromorphit 3 (3PbO) PO⁵ + PbCl $\left[3\; \left.\begin{matrix}P'''(\Theta)^2\\Pb^3\end{matrix}\right\} \Theta^6 + \left.\begin{matrix}Pb\\Cl_2\end{matrix}\right\}\right]$

nieder. Ist in Wasser wie in Säuren beinahe unauflöslich, concentrirte Salzsäure verwandelt es theilweise in schwerlösliches Chlorblei; Aetzkali und noch besser basisch weinsaures Ammoniak lösen am leichtesten, wenn auch immer noch schwer genug. Durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium wird das Bleisulphat schwarz. Lösliche schwefelsaure Salze verhalten sich natürlich ebenso wie Schwefelsäure.

10. Chlorwasserstoffsäure fällt die Bleilösung weiss, krystallinisch, Chlorblei PbCl $\left[\left.\begin{matrix}\text{Ƥb}\\ Cl^2\end{matrix}\right\}\right]$, in vielem Wasser auflöslich, daher in sehr verdünnten Lösungen kein Niederschlag; Säuren lösen noch etwas schwieriger, von starkem Aetzkali wird es allmählig aufgenommen.

11. Jodkalium fällt gelbes krystallinisches Jodblei PbJ $\left[\left.\begin{matrix}\text{Ƥb}\\ J^2\end{matrix}\right\}\right]$, in heissem Wasser reichlich löslich und beim Erkalten in glänzenden gelben Blättchen ausfallend.

12. Cyankalium. Weiss, Cyanblei, im Ueberschuss löslich.

13. Ferrocyankalium, weiss. Ferrocyanblei $Pb^2.Cy^3Fe$ [$\text{Ƥb}^2.Cy^6\text{Fe}$].

14. Zink reducirt aus neutraler Auflösung das Metall.

4. *Wismuth.*

Wismuthoxyd.

Wismuthoxydauflösungen sind zunächst durch ihr Verhalten beim Verdünnen mit Wasser gekennzeichnet. Wasser fällt nämlich ein basisches Salz (z. B. aus salpetersaurer Lösung basisch salpetersaures Wismuthoxyd), während ein saures Salz in Lösung bleibt.

1. Schwefelwasserstoff (und Schwefelammonium) fällt schwarzes, etwas bräunliches Schwefelwismuth $Bi\,S^3$ [$Bi^2\,S^3$]; Salpetersäure löst den Niederschlag in der Wärme; zu viel freie Säure verhindert die Fällung.

2. Natron: Im Ueberschuss unlösliches weisses Wismuthoxydhydrat $BiO^3.HO$ [$Bi^2\Theta^3 + H^2\Theta$].

3. Ammoniak. Ebenso.

4. Kohlensaures Natron fällt weisses basisch kohlen-

saures Wismuthoxyd; entlässt die Kohlensäure leicht beim Glühen.

$$Bi\,O^3\,CO^2 \left[\left\{\begin{matrix} Bi \\ C''O \\ Bi \end{matrix}\right\} \Theta^4 \right].$$

5. Kohlensaures Ammoniak. Ebenso.

6. Kohlensaurer Baryt fällt das Wismuthoxyd vollständig aus seiner Auflösung schon in der Kälte.

7. Phosphorsaures Natron fällt weisses phosphorsaures Wismuthoxyd, löslich in Säuren.

8. Chromsaures Kali bewirkt den Niederschlag von gelbem pulverigem basisch chromsaurem Wismuthoxyd in Salpetersäure auflöslich, in Alkalien unlöslich.

9. Jodkalium. Der braune Niederschlag Jodwismuth $Bi\,J^3$ [$Bi^2 J^6$] ist im Ueberschuss löslich.

10. Cyankalium fällt Wismuthoxyd, im Ueberschuss unlöslich.

11. Ferrocyankalium fällt weiss.

12. Ferridcyankalium gelbbraun.

13. Durch Eisen, Zink wird das Wismuth aus seinen Auflösungen reducirt.

5. *Kupfer.*

a) Kupferoxydul.

1. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Kupfersulfür Cu^2S [$\text{Cu}^2\,\text{S}$].

2. Natron: gelbbraunes Oxydulhydrat, wird an der Luft dunkler durch Bildung von Oxyd.

3. Ammoniak schlägt anfänglich Oxydulhydrat nieder, das sich bei Luftabschluss im Ueberschuss auflöst, die Lösung nimmt indessen durch höhere Oxydation sehr rasch eine blaue Farbe an.

4. Kohlensaures Ammoniak. Der erste Niederschlag löst sich im Ueberschuss; die Auflösung verhält sich dann ganz wie die ammoniakalische.

5. Kohlensaures Natron fällt gelbes kohlensaures Salz (?).

6. Phosphorsaures Natron fällt weiss.

7. Oxalsäure: ebenfalls weisses Oxydulsalz. Nach einiger Zeit werden die Niederschläge bläulich grün.

8. Jodkalium: weisses Kupferjodür.

9. **Cyankalium**: weisses Kupfercyanür.

10. **Ferrocyankalium**: weiss. Die Fällung wird an der Luft rothbraun.

11. **Ferridcyankalium**: braunroth.

b) Kupferoxyd.

1. **Schwefelwasserstoff** fällt schwarzes Schwefelkupfer CuS [ꞓu S]; ein geringer Niederschlag erscheint mehr braunschwarz, auch darf die zu fällende Flüssigkeit nicht zu sauer sein. Das gefällte Schwefelkupfer löst sich in Salpetersäure und anderen Säuren, auch in Cyankalium. Auf dem Filtrum belassen nimmt es rasch Sauerstoff auf, wird an der Oberfläche grün und giebt an Wasser dann schwefelsaures Oxyd ab.

Schwefelammonium fällt ebenso, doch löst sich ein wenig im Ueberschuss mit brauner Farbe. In Schwefelkalium oder Schwefelnatrium ist das Schwefelkupfer ganz unauflöslich.

2. **Natron**. Der Niederschlag ist anfangs bläulichgrün und flockig (basisches Salz), wird bei grösserem Zusatz blau (Oxydhydrat), nach dem Kochen schwarz und pulverig (Oxyd).

3. **Ammoniak**. Die anfängliche Fällung löst sich bald mit schön blauer Farbe; selbst sehr schwach gesättigte Auflösungen werden mit Ammoniak intensiv blau.

Wird die ammoniakalische Kupferlösung längere Zeit mit Aetzkali erhitzt, so fällt in dem Maasse wie das Ammoniak entweicht schwarzes Kupferoxyd.

4. **Kohlensaures Natron**. Der bläulichgrüne Niederschlag ist zusammengesetzt: $CuO\,CO^2 + CuO\,HO$.
$\left[\begin{matrix}C''O \\ Cu\end{matrix}\right\} O^2 + \left.\begin{matrix}Cu \\ H^2\end{matrix}\right\} O^2 \Big]$. Wird beim Erwärmen unter Verlust der Kohlensäure zu schwarzem Oxyd.

5. **Kohlensaures Ammoniak** verhält sich wie Ammoniak.

6. Durch **kohlensauren Baryt** fällt schon in der Kälte basisch kohlensaures Salz, vollständig in der Wärme.

7. **Phosphorsaures Natron**: Bläulichweisses phosphorsaures Salz.

8. **Oxalsäure**: ebenfalls bläulichweisses oxalsaures Salz.

Beide in Ammoniak mit blauer Farbe, sowie auch in Säuren löslich.

9. Jodkalium. Es fällt Kupferjodür, indem Jod frei wird, daher die Lösung braun und der Niederschlag nicht weiss erscheint. Der Zusatz eines reducirenden Mittels wie schweflige Säure befördert die Ausscheidung.

10. Cyankalium, hellgrünes Cyankupfer, löslich im Ueberschuss.

11. Ferrocyankalium. Der Niederschlag Ferrocyankupfer $Cu^2 . Cy^3 Fe \left[\left. \begin{matrix} \text{Ꞓu}^2 \\ Cy^6 \text{ Ᵽe} \end{matrix} \right\} \right]$ ist rothbraun, auch in sehr verdünnten Lösungen. Der Niederschlag ist in Säuren unlöslich, wird indessen durch Alkali zersetzt.

12. Ferridcyankalium. Gelblichgrün.

13. Durch die Metalle Eisen, Zink etc. wird das Kupfer aus seiner Auflösung zu Metall reducirt.

6. *Cadmiumoxyd.*

1. Schwefelwasserstoff (und Schwefelammonium) fällen hochgelbes Schwefelcadmium CdS [Ꞓd Ꞩ], in verdünnten Säuren unlöslich.

2. Natron: Weisses Cadmiumoxydhydrat, nicht löslich im Ueberschuss.

3. Ammoniak. Das gefällte Oxydhydrat löst sich leicht im Ueberschuss des Reagens.

4. Kohlensaures Natron, wie

5. Kohlensaures Ammoniak schlagen kohlensaures Salz nieder, unlöslich im Ueberschuss. (Kohlensaures Zinkoxyd ist in kohlensaurem Ammoniak leicht löslich.)

6. Kohlensaurer Baryt fällt vollständig schon in der Kälte.

7. Phosphorsaures Natron und

8. Oxalsäure fällen weiss.

9. Cyankalium: Weisses Cyankadmium Cd Cy [Ꞓd Cy^2], leicht löslich im Ueberschuss. Aus der Auflösung fällt durch Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium vollständig aus.

10. Ferrocyankalium: Weisses Ferrocyancadmium.

11. Ferridcyankalium: Gelbes Ferridcyancadmium.

Trennung der Metalle der fünften Gruppe von einander und von denjenigen der früheren Gruppen.

1. Von den in salpetersaurer Lösung befindlichen Metalloxyden wird durch Salzsäure das Silber als Chlorsilber gefällt; die Flüssigkeit muss sehr verdünnt sein, sonst fällt Blei mit. Dieses wird durch Schwefelsäure (eine Zeit lang Digestion und Absetzenlassen des Niederschlages anzuempfehlen) vollständig niedergeschlagen. Durch Ammoniak darauf Quecksilber und Wismuth. Löst man in wenig Salpetersäure und fällt mit Schwefelwasserstoff, so bleibt nun bei Behandlung mit Salpetersäure Schwefelquecksilber ungelöst.

Die Auflösung von Kupfer und Cadmium wird durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, auf Zusatz von Cyankalium löst sich alles Kupfer.

2. Von den übrigen Metallen können die Körper dieser Gruppe leicht mittelst Schwefelwasserstoff in nicht zu saurer Lösung getrennt werden.

Behandelt man die Schwefelmetalle darauf mit stärkerer Salpetersäure, so lösen sich alle bis auf Schwefelquecksilber.

Zusatz.

In ihrem Verhalten gegen Weinsäure und andere sogenannte nicht flüchtige organische Substanzen schliessen sich die Körper dieser Gruppe denen der vorhergehenden an und wird in vielen Fällen die Ausfällung, namentlich durch die alkalischen Fällungsmittel verhindert.

Dieses gilt besonders von Kupfer, welches bei Gegenwart sehr vieler organischer Substanzen nicht nur in Lösung gehalten, sondern beim Erwärmen rasch zu Oxydul reducirt und als solches ausgeschieden wird.

Aus einer Quecksilberlösung kann in diesem Falle sogar die Ausfällung mittelst Schwefelwasserstoff theilweise verhindert werden.

Wismuth verhält sich indifferenter, doch aber ist bei beabsichtigter Ausfällung die Gegenwart benannter Substanzen nicht wünschenswerth, da sie überhaupt die gute Abscheidung der Metallverbindungen zu verhindern pflegen.

Sechste Gruppe.

Gold. Platin. Iridium. Arsen. Antimon. Zinn. Wolfram. Molybdän. Vanadium. Selen. Tellur.

Gold Au [Au]. Gelb (in den dünnsten Blättchen grün durchscheinend), glänzend, weich und äusserst geschmeidig; unter den Metallen auch das dehnbarste. Es schmilzt bei etwa 1100°, schwerer wie Silber und Kupfer. Spec. Gew. 19,33. Das gefällte braune Goldpulver wurde bis zu 20,7 schwer befunden. Das Metall ist unlöslich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Königswasser, chlorhaltige Salzsäure lösen es auf, rauchende Salpetersäure greift es an.

Bis zu einem gewissen Grade ist die Legirung von Silber und Gold in Salpetersäure löslich. Ist der Gehalt an Silber mehr wie doppelt so gross als der an Gold, wird das letztere ungelöst zurückgelassen.

Platin Pt [Pt]. Hell stahlgrau, glänzend, geschmeidig, doch nicht ganz so dehnbar wie Gold, aber härter wie Kupfer. Schmilzt in dem Deville'schen Kalkofen im Sauerstoff und Leuchtgasgebläse (darin sogar flüchtig), kleine Mengen schmelzen im Knallgasgebläse. Der Weissglühhitze ausgesetzt lässt es sich schweissen. Spec. Gew. 21,15.

In den einfachen Säuren ist das Platin unauflöslich, Königswasser löst es ziemlich leicht.*) Mit etwas Silber legirt, löst es sich in Salpetersäure.

---

*) Angegriffen wird das Platin übrigens von vielen Substanzen, daher in Platingefässen namentlich keine Arsen, Antimon, Zinn, Phosphor, Schwefel, Wismuth und Blei enthaltende und organische Verbindungen verschmolzen werden dürfen. In manchen Fällen kann man sich helfen, indem man den Tiegel gut mit einem andern Mittel ausfüttert. Auch ätzendes Kali, Baryt, Salpeter wirken nachtheilig auf den Tiegel ein.

Iridium Ir [Ir]. Dem Platin ähnlich, silberweiss, doch spröde und härter als Eisen, selbst in den höchsten Hitzgraden überall streng flüssig und nicht flüchtig. Spec. Gew. 21,15.

In Königswasser löst es sich am leichtesten, doch ungleich schwerer wie Platin und kaum, wenn die Säure nicht concentrirt.

Arsen As. Grau, glänzend, krystallinischblättrig und spröde. Die Krystallform ist rhomboëdrisch. An der Luft läuft das Metall alsbald grau an. Natürlich wird es in schaaligen Massen gefunden (Scherbenkobalt). Spec. Gew. 5,96.

Bei Rothglühhitze verflüchtigt sich das Arsen (spec. Gew. des Dampfes 10,37) und verbreitet dabei, wenn die Luft hinzutritt, unangenehm knoblauchartig riechende giftige Dämpfe. Salz- und Schwefelsäure wirken nur im concentrirten Zustande auf das Metall ein, Salpetersäure verwandelt je nach der Concentration in arsenige Säure oder Arsensäure.

Antimon Sb. Ist silberweiss, glänzend, ausgezeichnet krystallinisch (kann in beinahe würfelförmigen Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden) und spröde. Es schmilzt schon bei 450°, verflüchtigt sich indessen erst bei Weissglühhitze; an der Luft erhitzt verbreitet sich ein weisser Rauch. Spec. Gew. 6,7.

Salpetersäure wirkt leicht oxydirend und zwar je nach Concentration und Erwärmung in Antimonoxyd oder Antimonsäure-Antimonoxyd. Königswasser löst leicht, Salzsäure wirkt wenig, concentrirte Schwefelsäure entwickelt schweflige Säure unter Bildung von Antimonoxyd.

Zinn Sn [Sn]. Silberweiss, glänzend, weich und dehnbar, auf 200° erhitzt, bedeutend spröde, so zwar, dass es sich pulverisiren lässt. Schmelzpunkt 230°, in sehr hoher Temperatur flüchtig. Spec. Gew. 7,3.

Salzsäure verwandelt unter lebhafter Wasserstoffentwickelung zu Zinnchlorür, durch Salpetersäure wird unlösliches weisses Zinnoxyd gebildet, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, entwickelt sich langsam schweflige Säure unter Bildung von schwefelsaurem Zinnoxyd.

Wolfram Wo. Eisengrau, sehr hart, spröde und streng flüssig. Spec. Gew. 17.0. Säuren wirken selbst in concentrirtem Zustande nur langsam auf das Metall ein.

Molybdän Mo. Silberweiss, spröde und sehr strengflüssig Spec. Gew. 8,6—8,7. Königswasser und Salpetersäure wirken am

leichtesten ein, indem schliesslich Molybdänsäure gebildet wird. Beim Erhitzen an der Luft entsteht anfangs blaues Oxyd, darauf Molybdänsäure.

Vanadin Va. Als schwarzes, an der Luft erhitzt zu Oxyd verbrennendes Pulver gekannt, welches der Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure, selbst Flusssäure widersteht, von Salpetersäure und Königswasser aber gelöst wird.

Sauerstoffverbindungen.

Goldoxydul AuO [$Au\Theta$]. Dunkelviolett. Zerfällt bei 150°.

Goldoxyd (Goldsäure) AuO^3 [$Au\Theta^3$]. Schwarzgrün, wenn wasserhaltig braun bis gelb. Giebt am Licht und in gelinder Wärme Sauerstoff ab, bei 245° erfolgt vollständige Reduction.

Platinoxydul PtO [$Pt\Theta$]. Grau. Zerfällt in der Wärme in Metall und Sauerstoff.

Platinoxyd PtO [$Pt\Theta$]. Braun, wasserhaltig rothbraun, zerlegt sich beim Erwärmen.

Arsensuboxyd. Grauschwarz, wenig gekannt.

Arsenige Säure AsO^3 [$As^2\Theta^3$]. Sie krystallisirt gewöhnlich in regulären Octaëdern, zuweilen in dünnen biegsamen rhombischen Prismen, die durch Sublimation im Grossen dargestellte ist farblos, glasig, wird indessen mit der Zeit von aussen nach innen porzellanartig und krystallinisch. Natürlich wird sie als reguläre weisse Arsenikblüthe gefunden. Das specifische Gewicht der glasigen Säure ist 3,74, der undurchsichtigen 3,70. Bei 200° verflüchtigt sie sich; wird der Versuch in einem Probirröhrchen ausgeführt, so erhält man kleine glänzende Octaëder oder Tetraëder. In Wasser löst sich die arsenige Säure ziemlich schwierig, die glasige leichter wie die undurchsichtige. Von Säuren wirkt Salzsäure am meisten lösend. Salpetersäure, Königswasser und andere oxydirende Mittel verwandeln sie in Arsensäure.

Arsensäure AsO^5 [$As^2\Theta^5$]. Farbloses oder milchweisses zerfliessliches Glass. Kann krystallisirt als $AsO^5 + 3HO$ $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}\Theta\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ erhalten werden.

Antimonsuboxyd. Schwarzes Pulver.

Antimonoxyd SbO^3 $[Sb^2\Theta^3]$. Wird in glänzenden, nadelförmigen rhombischen Krystallen, in Octaëdern oder als weisses Pulver erhalten. In der Natur findet sich das Antimonoxyd ebenfalls in zwei Formen, denjenigen der arsenigen Säure entsprechend, als rhombische Antimonblüthe (spec. Gew. 5,6) und als octaëdrischer Senarmontit (spec. Gew. 5,2—5,3). Beim Erhitzen wird das Antimonoxyd gelb, schmilzt darauf und verflüchtigt sich in höherer Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, ebenso in Salpetersäure, in Salzsäure löslich.

Antimonsäure SbO^5 $[Sb^2\Theta^5]$. Gelblichweisses Pulver, das Hydrat weiss, in Wasser sehr wenig, allmählig in Salzsäure löslich, in Salpetersäure und Schwefelsäure unlöslich.

An der Luft erhitzt, verwandelt es sich in weisses, nicht flüchtiges antimonsaures Antimonoxyd SbO^3 SbO^5 $[Sb^2\Theta^4]$.

Zinnoxydul SnO $[Sn\Theta]$. Schwarzes oder braunes Pulver, das Hydrat weiss, an der Luft erhitzt in weisses Oxyd übergehend.

(Zinnsäure) Zinnoxyd SnO^2 $[Sn\Theta^2]$. Weiss. Das natürliche in wohlausgebildeten tetragonalen, von Säuren unangreifbaren, gewöhnlich braunen Krystallen (Zinnstein). Spec. Gew. 6,8—7,0. Das weisse Zinnoxyd ist in Wasser, auch in Salpetersäure unlöslich. Man unterscheidet zwei gewässerte Modificationen:

a) Zinnoxyd SnO^2 HO $[Sn\Theta^2 . H^2\Theta]$ wird aus dem zinnsauren Alkali mittelst Säuren niedergeschlagen oder scheidet sich aus der verdünnten Chlorzinnlösung beim Kochen ab.

b) Zinnoxyd $SnO^2 . 2\,HO$ $[Sn\Theta^2 . 2\,H^2\Theta]$. Durch Oxydation des Metalles mit Salpetersäure. Ersteres löst sich in der Kälte in Salzsäure, letzteres nicht.

Wolframoxyd WO^2 $[W^2\Theta^2]$. In Schwefelsäure und Salpetersäure unlösliche, metallisch glänzende rothbraune Blättchen oder braunes Pulver.

Wolframsäure WO^3 $[W^2\Theta^3]$. Gelb, frisch gefällt gelblichweiss, nicht flüchtig und in Säuren unlöslich. Spec. Gew. 7,1. Natürlich findet sich die Wolframsäure namentlich als rhombischer Wolfram RO WO^3 $\left[\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{W}_2\Theta^2\\ R\end{matrix}\right\}\Theta^2\right]$ (die Basen sind Eisen- und Manganoxydul) in dunklen, beinahe schwarzen Kry-

stallen von 5,4—6,4 spec. Gew. und als tetragonaler Scheelit $CaO\ WO^3$ $\left[\begin{matrix} W_2''\Theta^2 \\ \Theta a \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$, gewöhnlich gelb von Farbe.

Mit Wolframoxyd bildet sie eine dunkelblaue Verbindung $WO^2\ WO^3$ $\left[W^4\Theta^5 \text{ oder } \begin{matrix} W^2\Theta^2 \\ W^2\Theta \end{matrix}\right\} \Theta^2 (?)\Big]$.

Molybdänoxydul MoO $[Mo^2\Theta]$, als Hydrat schwarz.

Molybdänoxyd $Mo O^2$ $[Mo^2\Theta^2]$. Dunkelbraun, Salze wenig beständig.

Molybdänsäure $Mo O^3$ $[Mo^2\Theta^3]$. Farblose glänzende nadel- oder tafelförmige rhombische Krystalle oder weisses Pulver, kaum in Wasser, ziemlich leicht in Säuren löslich. Die Molybdänsäure schmilzt in Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in höherer Temperatur flüchtig. Sie wird namentlich als Gelbbleierz $PbO\ MoO^3$ $\left[\begin{matrix} Mo^2\Theta^2 \\ Pb \end{matrix}\right\} \Theta^2 \Big]$ in tetragonalen, gewöhnlich gelblichen Krystallen fossil gefunden.

Vanadinoxyd VO^2 $[Va^2\Theta^2]$. Schwarz.

Vanadinsäure VO^3 $[Va^2\Theta^3]$. Kleine glänzende rhombische Prismen. Geschmolzen braunroth. Schwer löslich in Wasser, leichter in Säuren. Sie wird namentlich als Vanadinbleierz 3 $(PbO)^3\ VO^3 + Pb\ Cl)$ in mit dem Pyromorphit isomorphen hexagonalen Krystallen an einigen Orten gefunden. Zu Beresowsk in Sibirien, Zimapan in Mexico, Windischkappel in Kärnthen.

Schwefelverbindungen.

Dieselben lösen sich alle in den Schwefelalkalien, indem sie lösliche Verbindungen damit eingehen.

Schwefelgold ist sehr unbeständig.

Platinsulfür PtS $[PtS]$. Grau.

Platinsulfid PtS^2 $[PtS^2]$. Dunkelbraun. Einer höheren Temperatur an der Luft ausgesetzt, bleibt Platin, bei Luftabschluss erhitzt Einfachschwefelplatin zurück.

Arseniges Sulfid AsS^3 $[As^2S^3]$. Citronengelb. Natürlich in goldgelben schiefrhombischen Prismen oder glänzenden

Blättchen von 3,4 – 3,5 spec. Gew. (Auripigment*). Beim Erhitzen schmilzt es zu einer rubinrothen Flüssigkeit, welche erkaltet ein durchscheinendes röthliches Glas darstellt. In höherer Temperatur bei Luftabschluss unzersetzt sublimirbar.

Von verdünnten Säuren wird das Schwefelarsen nicht verändert, von concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kali wird Arsensäure und Schwefelsäure gebildet.

Arsensulfid $\mathrm{As\,S^5}$ [$\mathrm{As^2\,S^3}$]. Gelb, etwas heller wie das arsenige Sulfid, im Verhalten demselben ähnlich.

Antimoniges Sulfid $\mathrm{Sb\,S^3}$ [$\mathrm{Sb^2\,S^3}$]. Dunkel orangeroth, wenn auf nassem Wege erhalten. Der natürlich vorkommende Antimonglanz (Grauspiessglanzerz) krystallisirt in säulen- oder nadelförmigen Krystallen von dunkelbleigrauer Farbe, oft schwärzlich oder bunt angelaufen. Spec. Gew. 4,6—4,7. Bei Luftzutritt erhitzt verflüchtigt sich Schwefel und Antimonoxyd, doch bleibt ein grosser Theil als antimonsaures Antimonoxyd zurück. In concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff löslich, Salpetersäure verwandelt in Antimonsäure und Antimonoxyd, je nach der Stärke der angewandten Säure.

Antimonsulfid $\mathrm{Sb\,S^5}$ [$\mathrm{Sb^2\,S^5}$]. Orangerothes Pulver, welches sich in der Wärme unter Abgabe von Schwefel in dreifach Schwefelantimon verwandelt, bei Zutritt der Luft wie dieses oxydirt wird.

Zinnsulfür $\mathrm{Sn\,S}$ [$\mathrm{Sn\,S}$]. Bleigrau und blättrig krystallinisch (auf trocknem Wege erhalten) oder braunschwarzes Pulver (gefällt). Verwandelt sich an der Luft erhitzt in Zinnoxyd. In Salzsäure löslich zu Chlorür.

Zinnsulfid $\mathrm{Sn\,S^2}$ [$\mathrm{Sn\,S^2}$]. Goldgelbe, glänzende, fettig anzufühlende Schuppen (Mussivgold) oder gelbes Pulver. Mit concentrirter Salzsäure behandelt entsteht Zinnchlorid, mit Salpetersäure Zinnoxyd, letzteres auch beim Erhitzen unter Luftzutritt.

Wolframsulfür $\mathrm{W\,S^2}$ [$\mathrm{W^2\,S^2}$]. Bläulichschwarz, nimmt beim Reiben Metallglanz an.

Wolframsulfid $\mathrm{W\,S^3}$ [$\mathrm{W^2\,S^3}$]. Braun.

Molybdänsulfür $\mathrm{Mo\,S^2}$ [$\mathrm{Mo^2\,S^2}$]. Findet sich natürlich als Molybdänglanz, röthlichbleigrau, äusserlich dem Graphit

---

*) Als Fossil wird auch zweifach Schwefelarsen, Realgar in hochrothen monoklinoëdrischen Krystallen gefunden.

gleichend, abfärbend wie dieser (giebt indessen auf Porzellan einen grünlichbraunen Strich). Wahrscheinlich monoklinoëdrisch. Spec. Gew. 4,6—4,9. Beim Erhitzen an der Luft entsteht Molybdänsäure.

Haloidsalze.

Goldchlorür $AuCl$ [$AuCl$]. Gelblichweiss. Zerfällt leicht in Chlorid und Metall.

Goldchlorid $AuCl^3$ [$AuCl^3$]. Gelbe nadelförmige, zerfliessliche Krystalle. Leicht reducirbar. Bildet wohlkrystallisirte Doppelverbindungen mit den alkalischen Chlormetallen.

Platinchlorür $PtCl$ [$PtCl^2$]. Grünlichgrau, in Wasser unlöslich.

Platinchlorid $PtCl^2$ [$PtCl^4$]. Durch Abdampfen der Platinchloridlösung in gelinder Wärme erhält man eine rothe zerfliessliche Salzmasse. Bildet ausgezeichnete Doppelsalze, am bemerkenswerthesten das Chlorkalium- und Chlorammonium-Platinchlorid, beide in regulären Octaëdern krystallisirend, von gelber bis oranienrother Farbe, in Wasser sehr wenig löslich (die Natriumverbindung leicht löslich).

Von *Iridium* besteht ausser dem Chlorür und Chlorid noch ein Sesquichlorid Ir^2Cl^3 [$IrCl^6$]. Das Chlorkalium-Iridiumchlorid und Chlorammonium-Iridiumchlorid krystallisiren in schwarzrothen Octaëdern, wenig löslich in Wasser.

Arsenchlorür $AsCl^3$. Farblose, ölige Flüssigkeit von 2,05 spec. Gew.; (Dampfd. 6,3) sie raucht an der Luft und kocht bei 134°. In wässriger Lösung verflüchtigt sich das Chlorarsen leicht mit Wasserdämpfen.

Antimonchlorür $SbCl^3$. Farblose bis gelbliche, krystallinische weiche Masse (Antimonbutter). Schmilzt bei 72° zu einer öligen Flüssigkeit. Siedep. 230°. Dampfd. 8,1. Bei Wasserzusatz werden basische Salze (wie weisses Algarothpulver) ausgeschieden.

Antimonchlorid $SbCl^5$. Gewöhnlich gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

Zinnchlorür $SnCl$ [$SnCl^2$]. Wasserfrei als graulich weisse, fettig glänzende, krystallinische, bei 250° schmelzende Masse; das wasserhaltige krystallisirt in nadelförmigen oder vierseitig prismatischen Krystallen. In wenig Wasser völlig löslich, bei mehr Wasserzusatz wird basisches Salz ausgeschieden.

Zinnchlorid $SnCl^2$ [$\text{Sn}Cl^4$]. Farblose ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. 2.27. Siedep. 115°. Dampfd. 9,2. Mit wenig Wasser bildet es eine krystallinische Masse (Zinnbutter), mehr Wasser löst es auf.

Zu erwähnen ist hier namentlich von den Doppelsalzen des Chlorzinns das Chlorammonium-Zinnchlorid $NH^4Cl + SnCl^2$ [$2 \cdot NH^4Cl + \text{Sn}Cl^4$] (Pinksalz), in Octaëdern krystallisirend. Leicht löslich in Wasser (1 Theil in 3 Theilen).

Wolframchlorür WCl^2 [W^2Cl^4 (?)]. Roth, flüchtig und schmelzbar.

Wolframchlorid WCl^3 [W^2Cl^6 (?)]. Meist mit ersterem verbunden als braunrothes Chlorürchlorid.

Molybdänchlorür $MoCl$ [Mo^2Cl^2 (?)]. Ziegelrothe krystallinische Masse.

Molybdänchlorid $MoCl^2$ [Mo^2Cl^4(?)]. Schwarze, metallisch glänzende, leicht sublimirbare, an der Luft rauchende Krystalle. Sie sind zerfliesslich und geben mit Wasser anfänglich eine blaugrüne, dann rothe, endlich gelbe Flüssigkeit.

Vanadinchlorür VCl^2 [V^2Cl^4 (?)]. In Lösung braun, beim Verdunsten und durch Schwefelsäure blau werdend.

Vanadinchlorid VCl^3 [V^2Cl^6 (?)]. Gelbliche, unter 100° kochende Flüssigkeit.

Nachweisung der Metalle der sechsten Gruppe auf trocknem Wege.

1. Werden die Verbindungen für sich oder mit kohlensaurem Natron auf der Kohle im Reductionsfeuer erhitzt, so entsteht von Gold ein gelbes ductiles Metallkorn.

Platin und Iridium werden als graue unschmelzbare Pulver erhalten.

Arsen wird erkannt an dem weissen Rauch und widrigem knoblauchartigem Geruch.

Antimon giebt ein sprödes Metallkorn, weissen Beschlag und Rauch. Lässt man das noch heisse Korn über eine dunkle Platte rollen, so ist sein Weg durch einen bläulichweissen Anflug bezeichnet.

Zinn wird als weisses dehnbares Korn,

Wolfram, Molybdän und Vanadin als graue unschmelzbare Pulver erhalten.

Bei Wolfram kann dabei auch eine kupferrothe Verbindung von Wolframsäure, Wolframoxyd und Natron entstehen.

Molybdänsäure schmilzt im Oxydationsfeuer auf der Kohle, wird bräunlich und bildet zugleich ein gelbliches beim Erkalten weisses krystallinisches Pulver. Auch die Vanadinsäure schmilzt zuerst auf der Kohle.

2. Wenn Arsenverbindungen mit ausgeglühter Kohle im engen Glasröhrchen erhitzt werden, so wird ein glänzender Metallspiegel hervorgebracht.

3. Gefärbte Phosphorsalzgläser:

Wolfram. Im Reductionsfeuer färbt Wolfram (Wolframsäure) in der Hitze blau, wenn eisenhaltig blutroth auch nach dem Erkalten.

Molybdän im Oxydationsfeuer in der Hitze gelbgrün, doch wird die Perle beim Erkalten beinahe farblos. Im Reductionsfeuer fällt das Glas stärker ins Grüne, auch in der Kälte.

Vanadin. Im Oxydationsfeuer in der Hitze gelb, im Reductionsfeuer auch kalt, grün.

4. Das Boraxglas wird im Oxydationsfeuer von Vanadinsäure in der Hitze grüngelb, im Reductionsfeuer von Wolfram und Molybdän bei stärkerer Sättigung gelb bis braun, von Vanadin grün.

Reactionen der Metalloxyde dieser Gruppe in ihren Lösungen.

1. *Gold.*

a) Goldoxydul.

Das Goldchlorür wird sehr leicht, selbst schon durch Zufügung von Wasser unter Abscheidung von Metall zersetzt.

b) Goldoxyd.

(Auflösung von Goldchlorid).

1. Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag ist schwarzes Schwefelgold, ein Gemenge von Sulfür und Sulfid, ($AuS . AuS^3$), aus heisser Auflösung wird metallisches Gold abgeschieden.

Schwefelgold ist löslich in Königswasser, unlöslich in Salpetersäure. Schwefelalkalien fällen ebenfalls Schwefelgold, löslich im Ueberschuss.

2. Natron im Ueberschuss bewirkt in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen scheidet sich ein Theil als hochgelbes Goldoxyd ab.

Kohlensaures Natron: ähnlich.

3. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak: Gelbes Goldoxyd-Ammoniak (Knallgold).

4. Cyankalium: Der gelbe Niederschlag löst sich im Ueberschuss.

5. Durch reducirend wirkende Substanzen wird aus Goldlösungen leicht das Metall reducirt. Zu diesem Zwecke werden namentlich die Auflösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und Oxalsäure angewendet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt Fällung von Goldoxydul.

Zinnchlorür färbt verdünnte Lösungen braunroth, aus concentrirten fällt ein purpurrother bis brauner Niederschlag (Goldpurpur, $AuO . 3 SnO^2 + 4 HO$?), unlöslich in Salzsäure.

Organische Substanzen reduciren im Allgemeinen das Gold aus seinen Auflösungen, entweder sogleich oder beim Erwärmen.

2. *Platin.*

a. Platinoxydul.

(In Salzsäure gelöstes Platinchlorür.)

1. Schwefelwasserstoff bewirkt anfangs braune Färbung, nach einiger Zeit fällt dunkelbraunes Schwefelplatin.

Schwefelammonium ebenfalls braune Fällung, im grossen Ueberschuss mit brauner Farbe löslich.

2. Natron erzeugt keinen Niederschlag, kohlensaures Natron einen braunen.

3. Ammoniak: Grünes, krystallinisches Platinchlorür-Ammoniak ($NH^3 . PtCl$).

Kohlensaures Ammoniak fällt nicht.

Chlorkalium und Chlorammonium fällen die Platinchlorürlösung nicht (Unterschied von Platinchlorid).

4. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt schwarz.

Schwefelsaures Eisenoxydul bewirkt keinen Niederschlag.

Zinnchlorür eine tiefrothbraune Färbung.

b. Platinoxyd (Platinchlorid).

1. Schwefelwasserstoff. Die Auflösung färbt sich zuerst braun, später scheidet sich braunschwarzes Schwefelplatin aus.

Schwefelammonium fällt im nicht zu geringen Ueberschuss des Fällungsmittels mit braunrother Farbe lösliches Schwefelplatin.

2. Natron und kohlensaures Natron beim Erwärmen braungelbes Platinoxyd-Natron.

3. Kali dagegen selbst in verdünnten Auflösungen gelbes krystallinisches Chlor-Kaliumplatinchlorid, unbedeutend löslich in freier Säure, löslich im grossen Ueberschuss von Kali (s. auch unter diesem), unlöslich in Weingeist.

Kohlensaures Kali wirkt ebenso.

4. Ammoniak verhält sich sehr ähnlich. Das gelbe Chlorammoniumplatinchlorid ist in Säuren und in Weingeist unlöslich (s. auch unter Ammoniak).

Kohlensaures Ammoniak wirkt ebenso.

Kohlensaurer Baryt ist in der Kälte und beim Erwärmen ohne Einwirkung.

5. Ferro- und Ferridcyankalium bewirken eine Ausscheidung von Chlorkaliumplatinchlorid.

6. Von reducirenden Substanzen ruft schwefelsaures Eisenoxydul keine Veränderung hervor; Zinnchlorür färbt tief braunroth.

Ameisensaures Natron reducirt jedoch beim Kochen vollständig zu Metall.

Bei Gegenwart nicht flüchtiger organischer Verbindungen wird die Fällung durch Kali oder Ammoniak nicht verhindert. Aus einer alkoholischen Platinchlorid-Auflösung wird beim Erwärmen leicht Platinchlorür ausgeschieden, wesshalb solche Flüssigkeiten auch in ganz gelinder Wärme eingedampft werden.

3. *Iridium.*

Iridiumoxyd (Iridiumchlorid).

1. Schwefelwasserstoff entfärbt anfangs die braune Auflösung, später erfolgt Fällung von braunem Schwefeliridium.

Schwefelammonium fällt braunes Schwefelmetall, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

2. Kali färbt die Flüssigkeit grünlich unter Abscheidung eines geringen bräunlichschwarzen Niederschlages. Beim Erwärmen wird dieselbe allmählig röthlich, dann blau und setzt blaues Oxydhydrat (?) ab.

In geringer Menge zugesetzt, fällt durch Kali Chlorkalium-Iridiumchlorid, roth.

3. Ammoniak zeigt ein ähnliches Verhalten, doch ist die blaue Farbe der Auflösung nicht so intensiv.

Auch kohlensaure Alkalien wirken nicht so charakteristisch wie Kalihydrat.

Chlorammonium fällt dunkelrothes Chlorammonium-Iridiumchlorid. Das Salz ist wie die Kaliverbindung in Wasser zwar schwer löslich, aber doch löslicher wie die Platinsalze, auch in Weingeist nicht ganz unlöslich.

4. Von reducirenden Substanzen wird durch schwefelsaures Eisenoxydul und Oxalsäure Entfärbung, durch Zinnchlorür ein bräunlicher Niederschlag, durch ameisensaures Natron in der Wärme ein schwarzer Niederschlag erzeugt.

4. *Arsen.*

a. Arsenige Säure.

1. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Arsensulfür AsS^3 [As^2S^3]. Vor dem Fällen säure man die Lösung schwach an, wenn sie nicht schon sauer gewesen.

Schwefelammonium ebenso, löslich im Ueberschuss.

Das Schwefelarsen wird von nicht zu concentrirten Säuren unverändert gelassen. Rauchende Salpetersäure verwandelt das-

selbe unter Ausscheidung von Schwefel in Arsensäure. Kaustische und kohlensaure Alkalien, sowie Ammoniak bewirken dessen Auflösung.

2. Die arsenigsauren Alkalien sind in Wasser leicht, die alkalischen Erdsalze schwer löslich, daher aus arsenigsauren Lösungen durch Chlorcalcium, Chlorbaryum, schwefelsaure Magnesia nach Zufügung von etwas Ammoniak Niederschläge entstehen.

Chlorammonium und andere Ammoniaksalze im Ueberschuss zugefügt, wirken lösend darauf ein.

3. Salpetersaures Silberoxyd: Gelbes arsenigsaures Silberoxyd $2\,AgO \,.\, AsO^3$ [$As^2\,Ag^4\,\Theta^5$ (?)]. Die Lösung muss neutral sein; Salpetersäure und Ammoniak lösen leicht auf, auch von vielem salpetersaurem Ammoniak wird es aufgenommen.

4. Schwefelsaures Kupferoxyd aus neutraler Auflösung grünes arsenigsaures Kupferoxyd $2\,CuO \,.\, AsO^3$ [$As^2\,\text{Ɵu}^2\,\Theta^5$ (?)], löslich in Kali und in Ammoniak.

6. *Arsensäure.*

1. Schwefelwasserstoff. Aus sauren Lösungen fällt in der Kälte sehr wenig, beim Erwärmen rascher gelbes Arsensulfid AsS^5 [$As^2\,\text{Ꞩ}^5$]. Neutrale Auflösungen werden noch schwerer, alkalische gar nicht gefällt. Wird vor dem Niederschlagen die Arsensäure durch ein reducirendes Mittel, z. B. schweflige Säure in arsenige Säure verwandelt, so erfolgt die Ausscheidung als Dreifachschwefelarsen leichter. Das Arsensulfid löst sich leicht in den Schwefelalkalien auf, nicht minder in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Durch Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel in Arsensäure übergeführt.

2. Von den arseniksauren alkalischen Erdsalzen ist die arsensaure Magnesia am schwersten auflöslich.

Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht durch schwefelsaure Magnesia ein weisser krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia $2\,MgO \,.\, NH^4O\ AsO^5 + 12\,HO$

$\left[\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{As}\Theta \\ NH^4 \,.\, \text{Ꝧg} \end{matrix}\right\}\Theta^3 + 6\,H^2\Theta\right]$. Freie Säure verhindert die Fällung.

Aus verdünnten Auflösungen erfolgt die vollständige Auflösung erst nach einem halben Tage.

In der Lösung befindliche Weinsäure verhindert die Fällung der Arsensäure nicht.

3. Salpetersaures Silberoxyd aus neutraler Lösung: Braunrothes arsensaures Silberoxyd $3\ AgO \cdot AsO^5$ $\left[\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{As}\Theta \\ Ag^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\Big]$ leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak.

4. Schwefelsaures Kupferoxyd. Das niedergeschlagene arsensaure Kupferoxyd ist grünlichblau.

5. *Antimon.*

a. Antimonoxyd (antimonige Säure).

1. Schwefelwasserstoff bewirkt in neutraler und saurer Antimonoxydlösung die Fällung von rothem flockigem Antimonsulfür SbS^3 [$Sb^2 \Theta^3$].

Schwefelammonium wirkt ebenso, im Ueberschuss ist das Schwefelmetall indessen vollkommen löslich. Mit Kali gekocht löst sich das Schwefelantimon theilweise, es bleibt ein weisser krystallinischer Rückstand; in Ammoniak ist es beinahe unlöslich. Von starker Salzsäure wird das Schwefelantimon unter Schwefelwasserstoffentwickelung aufgelöst.

2. Alkalien und kohlensaure Alkalien erzeugen die Fällung von weissem voluminösem Antimonoxyd. Beim Erwärmen wird der Niederschlag körnig und dicht. Kali löst das gefällte Oxyd bei grossem Ueberschuss ganz, kohlensaures Natron nur theilweise, Ammoniak und kohlensaures Ammoniak dagegen nicht auf.

3. Phosphorsaures Natron und Oxalsäure bewirken weisse, voluminöse Niederschläge.

4. Auch Cyankalium und Ferrocyankalium fällen weiss.

5. Reducirende Substanzen verändern die Antimonoxydlösung mannichfaltig.

Salpetersaures Silberoxyd zu der mit Ammoniak etwas alkalisch gemachten Auflösung gefügt, präcipitirt schwarz (Bildung von Antimonsilber).

Durch Goldchlorid wird metallisches Gold abgeschieden. Zink schlägt graues Antimonmetall nieder.

6. Beim Verdünnen einer Antimonoxydlösung mit Wasser entsteht in der Regel schon eine Fällung, indem basische Salze abgeschieden werden.

Organische Verbindungen wirken vielfach verändernd bei Fällung des Antimonoxyds, insbesondere die Weinsäure.

So wird die Auflösung des weinsauren Antimonoxyd-Kalis (Brechweinstein) durch Wasserzusatz nicht getrübt, durch Schwefelwasserstoff wird sie nur roth gefärbt, bei Zufügung einer Säure indessen rothes Schwefelantimon abgeschieden, Ammoniak und kohlensaures Natron fällen nicht sogleich, Cyankalium und Ferrocyankalium bewirken keine Ausscheidung.

Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure endlich erzeugen eine Fällung, bei letzterer Säure im Ueberschuss auflöslich.

b. Antimonsäure.

Sie ist in Wasser unlöslich und wird ziemlich leicht von Salzsäure, kaum von Salpeter- und Schwefelsäure aufgenommen. Das Kalisalz ist in Wasser löslich.

Aus dieser Auflösung präcipitirt:

1. Schwefelwasserstoff rothes Antimonsulfid $Sb\,S^5$ [$Sb^2\,S^5$], dem Antimonsulfür sehr ähnlich, leicht löslich in Schwefelalkalien. Von Kalihydrat wird es leicht, weniger gut von Ammoniak aufgenommen.

2. Natronsalze sogleich oder nach einiger Zeit körnig-krystallinische Niederschläge von antimonsaurem Natron. (Fällung der Antimonsäure so gut wie vollständig.)

3. Ammoniak keine Fällung. (Die Lösung des Antimonchlorides wird durch Kali und Ammoniak weiss gefällt).

4. Die alkalischen Erdsalze der Antimonsäure sind mehr oder minder schwer löslich, Chlorammonium bewirkt grösstentheils Wiederauflösung, schwefelsaure Magnesia fällt erst auf Zusatz von Ammoniak, Chlorammonium löst vollständig wieder auf.

5. Salpetersaures Silberoxyd fällt weisses antimonsaures Silberoxyd.

Goldchlorid ruft keine Veränderung hervor.

Weinsäure verhindert auch mehrfach die Fällung der Antimonsäure. So wird sie bei Gegenwart derselben aus ihrer salzsauren Auflösung durch Wasser, Kali und kohlensaures Alkali nicht gefällt.

6. *Zinn.*

a. Zinnoxydul.

1. Schwefelwasserstoff schlägt aus den sauren und neutralen Auflösungen des Zinnoxyduls dunkelbraunes Zinnsulfür SnS [S-n-S] nieder, in Kali ziemlich löslich. Schwefelalkalien bewirken Auflösung, beim Uebersättigen mit einer Säure fällt gelbes Zinnsulfid aus, indem das Schwefelalkali (z. B. das gelbe Schwefelammonium) überschüssigen Schwefel abgiebt. Der durch Schwefelammonium in der Zinnoxydullösung anfangs erzeugte Niederschlag löst sich daher im Ueberschuss auch als Zinnsulfid auf.

2. Natron fällt weisses Zinnoxydulhydrat, löslich im Ueberschuss. Beim Erhitzen der Lösung zum Sieden scheidet sich schwarzbraunes Zinnoxydul aus.

3. Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, wie auch kohlensaures Natron fällen weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Oxydulhydrat, bei längerem Erhitzen schwarz werdend.

Auch kohlensaurer Baryt fällt das Zinnoxydul schon in der Kälte.

4. Phosphorsaures Natron: Weisses phosphorsaures und

5. Oxalsäure weisses oxalsaures Zinnoxydul, beide in Aetzkali löslich.

6. Cyankalium: Der weisse Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

7. Ferrocyankalium: Weisses gelatinöses Ferrocyanzink $Zn^2\,Cy^3\,Fe\left[\begin{matrix}Zn^2\\Cy^6Fe\end{matrix}\right\}\Big]$.

8. Ferridcyankalium: Weisses Ferridcyanzink $Zn^3\,Cy^6\,Fe^2\left[\begin{matrix}Zn^3\\Cy^{12}Fe^2\end{matrix}\right\}\Big]$.

9. Das Zinnoxydul wirkt in seinen Auflösungen leicht reducirend und ist das Zinnchlorür eines der gewöhnlichsten Reductionsmittel.

b. Zinnoxyd (Zinnsäure).

1. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid $Sn S^2$ [$\text{S̶n} \text{S̶}^2$]. Es löst sich in Kali, weniger in Ammoniak, kaum in kohlensaurem Ammoniak, dagegen leicht in Schwefelammonium und Schwefelalkalien. Beim Erhitzen unter Luftzutritt wird weisses Zinnoxyd gebildet.

2. Alkalien und kohlensaure Alkalien bewirken die Ausscheidung weissen Zinnoxydhydrats, im Ueberschuss des Fällungsmittels mehr oder weniger leicht auflöslich.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds geben zum Theil verschiedene Reactionen mit den Fällungsmitteln. So ist der Niederschlag aus der Chloridlösung

a) Zinnoxyd durch kohlensaures Natron oder Kali im Ueberschuss ganz löslich; die durch Auflösung von

b) Zinnoxyd (aus dem Metalle mit Salpetersäure oxydirt) in Salzsäure erhaltene Auflösung giebt mit kohlensaurem Alkali einen im Uebermaass des Fällungsmittels nur zum Theil löslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit ist trübe.

Bei Gegenwart von Weinsäure wird a) Zinnoxyd durch Ammoniak nicht, wohl aber b) Zinnoxyd niedergeschlagen.

Kohlensaurer Baryt fällt das Zinnoxyd aus seinen Lösungen schon in der Kälte vollständig.

3. Phosphorsaures Natron fällt weiss. Ebenso:

4. Cyankalium, im Ueberschuss unlöslich.

5. Ferrocyankalium präcipitirt weiss, gallertförmig.

6. Ferridcyankalium die b) Oxydlösung gelb.

7. Galläpfeltinctur ruft in der b) Oxydlösung nach einiger Zeit einen gelblichweissen Niederschlag hervor.

8. Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure bewirken in der Auflösung des Chlorids keine Fällung, wohl aber in der chlorwasserstoffsauren des b) Oxydes, am stärksten mit Schwefelsäure. Die durch Salpetersäure hervorgebrachte ist schwach und entsteht nicht, wenn die Auflösung sauer ist.

Auch bei Hinzufügung gewisser Salze, wie Chlornatrium, Chlorkalium, schwefelsaures Natron und Kali u. A. entsteht in der Auflösung des Zinnoxydes ein starker weisser Niederschlag von Zinnoxyd.

9. Zink scheidet in einer Zinnoxydauflösung graues Zinnmetall, sowie weisses gelatinöses Zinnoxydhydrat aus.

7. *Wolfram.*

Wolframsäure.

1. In der Auflösung des wolframsauren Alkalis bewirkt Schwefelwasserstoff eine braune Fällung von Schwefelwolfram WoS^3 [$Wo^2 \not{S}^3$].

Vollständig ist die Ausfällung wenn mit einem Schwefelalkali (Schwefelammonium) übersättigt und darauf mit einer Säure niedergeschlagen wird. Die Auflösung des Schwefelwolframs in den Schwefelalkalien besitzt eine tief braunrothe Farbe.

2. Die wolframsauren alkalischen Erdsalze sind meist schwer löslich; so wolframsaurer Baryt, Kalk u. A.; das Magnesia-Salz ist in Chlorammonium auflöslich.

3. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure schlagen die Wolframsäure aus deren Lösung in Alkalien nieder. Die Wolframsäure erscheint weiss, wird jedoch beim Erwärmen gelb und dicht.

4. Durch reducirende Substanzen werden mit der Wolframsäure schön blaue Verbindungen gebildet (wolframsaures Wolframoxyd). Solchergestalt wirkt bei Gegenwart von Salzsäure metallisches Zink, auch Zinnchlorür und schweflige Säure.

Die wolframsaure Alkalisolution wird nicht durch Weinsäure (Citronensäure) gefällt, auch die Bildung der blauen Verbindung vermittelst Zink, Zinnchlorür dadurch verhindert.

8. *Molybdän.*

Molybdänsäure.

1. Schwefelwasserstoff bewirkt in den angesäuerten Auflösungen der Molybdänsäure einen braunen Niederschlag von Schwefelmolybdän, die überstehende Flüssigkeit erscheint grün gefärbt.

In Schwefelalkalien ist das Schwefelmolybdän leicht mit brauner Farbe löslich, beim Uebersättigen mit Säuren fällt es vollständig heraus.

2. Molybdänsaurer Kalk ist in Wasser schwer löslich, das Barytsalz beinahe unlöslich.

3. Durch Salpeter- und Salzsäure erfolgt ein weisser Niederschlag von Molybdänsäure, welcher im Ueberschuss der Säuren sich auflöst.

4. Schweflige Säure, Zinnchlorür färben bei Zusatz von Salzsäure bläulichgrün bis tief blau. Zink, Zinn wirken ähnlich, nach einigem Stehen entsteht jedoch eine braune Färbung (Molybdänoxyd). Durch Kupfer wird eine auch nach längerer Zeit blaue Lösung erzeugt.

Viele organische Substanzen (Weinsäure, Essigsäure, Alkohol u. A.), zur Lösung der Molybdänsäure in concentrirte Schwefelsäure gebracht, färben diese blau, durch Verdünnen mit Wasser wird die Färbung wieder zum Verschwinden gebracht.

9. *Vanadin.*

Vanadinsäure.

1. Schwefelwasserstoff schlägt aus der Vanadinsäuresolution braunes Schwefelvanadin VaS^3 [Va^2S^3] nieder. In sauren Auflösungen keine Fällung. Schwefelammonium erzeugt eine braunrothe Lösung, aus welcher mit Säuren braunes Schwefelmolybdän niedergeschlagen wird. Die überstehende Flüssigkeit ist wohl bläulich gefärbt.

2. Vanadinsaurer Baryt und Kalk sind sehr schwer löslich.

3. In Säuren ist die Vanadinsäure löslich. Die Lösungen pflegen roth oder gelb zu sein.

4. Viele reducirende Substanzen färben die Vanadinsäure-Lösung blau.

Selen. Tellur.

Sie können durch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindungen niedergeschlagen werden.

S. im folg. Abschnitt.

Trennung der Metalle der sechsten Gruppe von einander und von denjenigen der anderen Gruppen.

1. Gold wird aus sauren Auflösungen vermittelst schwefelsaurem Eisenoxydul oder Oxalsäure als Metall, Platin durch Chlorkalium oder Chlorammonium bei Gegenwart von Salzsäure (und Zufügung einer gewissen Menge von Weingeist) als Doppelsalz vollständig abgeschieden.

2. Arsen, Antimon, Zinn.

a) Die Schwefelmetalle werden mit einem Ueberschuss (4 bis 6 Th.) von Salpeter (salpetersaurem Natron) und Soda zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse mit wenig Wasser unter Zusatz von etwas Weingeist aufgeweicht und filtrirt. Arsensaures Natron in Lösung. Der Rückstand giebt beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge das Zinnoxyd ab. Man lässt erkalten, fügt $^1/_3$ des Flüssigkeits-Volumens Weingeist zu und wäscht mit weingeisthaltigem Wasser. Zinnsaures Natron in Lösung, antimonsaures Natron im Rückstande.

(Ueber die Trennung s. weiter im 3ten Theil.)

b) Schwefelantimon und Schwefelarsen, zusammen niedergeschlagen, können annähernd durch Digestion mit kohlensaurem Ammoniak geschieden werden, worin sich das Schwefelarsen auflöst.

Auch kann man deren Auflösung mit hinreichend Schwefelalkali, überschüssiger schwefliger Säure und

Schwefelsäure versetzen und längere Zeit kochen. Arsen in Lösung, Schwefelantimon rückständig.

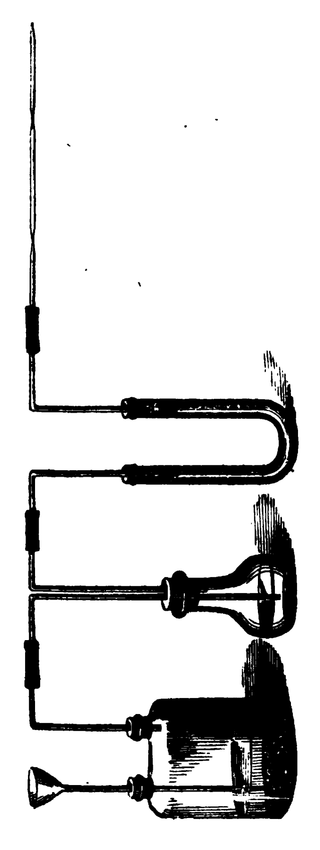
Wolfram, Molybdän und Vanadin werden im 3ten Theile näher berücksichtigt werden.

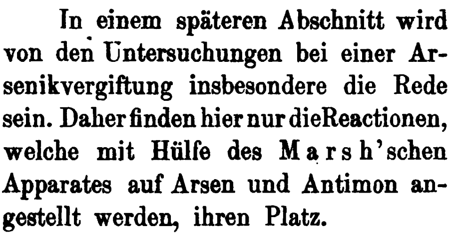
Zusätze.

1.

Ueber die Nachweisung des Arsens und Antimons.

Verfahren nach Marsh.





In einem späteren Abschnitt wird von den Untersuchungen bei einer Arsenikvergiftung insbesondere die Rede sein. Daher finden hier nur die Reactionen, welche mit Hülfe des Marsh'schen Apparates auf Arsen und Antimon angestellt werden, ihren Platz.

Der Marsh'sche Apparat besteht aus einer Wulf'schen Flasche mit zwei Tubuli, an deren Boden sich reines Zink befindet. Mit mässig verdünnter, durch das Trichterrohr eingegossener Schwefelsäure wird ein nicht zu starker Strom von Wasserstoffgas entwickelt; letzteres durch reine concentrirte Schwefelsäure gewaschen, endlich beim Durchgang durch ein Chlorcalciumröhrchen völlig getrocknet. Die beiden angeschlossenen Theile dürfen indessen nicht zu gross sein, um leicht einen regelmässigen Gasstrom zu erzielen. Bringt man nun eine arsen- oder antimonhaltende Verbindung in den Apparat, so wird sich neben Wasserstoffgas Arsen- oder Antimonwasserstoffgas entwickeln und die folgenden Reactionen zeigen.

Bevor jedoch die zu prüfende Substanz in den Apparat gegeben wird, zündet man das aus der feinen Spitze des angefügten Glasrohrs entströmende Wasserstoffgas an. Die Luft in dem Apparate wurde vorher vollständig durch Wasserstoff verdrängt.

Reactionen auf

Arsen.	**Antimon.**
1. Das Arsenwasserstoffgas besitzt einen unangenehmen knoblauchartigen Geruch. Sehr giftig.	1. Antimonwasserstoffgas. Ohne Geruch.
2. Ertheilt der Flamme eine bläuliche Farbe.	2. Die Flamme ist weiss, besitzt indessen einen grünlichen Saum und giebt einen weissen Rauch aus.
3. Wird ein Porzellanschälchen in die Basis der Flamme gehalten, so setzt sich ein schwarzbrauner glänzender Fleck von reducirtem Metall an.	3. Die Antimonflecken auf Porzellan sind schwarz und glanzlos.
4. Das mit dem Chlorcalciumröhrchen verbundene, zur engen Spitze ausgezogene Glasrohr ist an mehreren Stellen ausgezogen. Erhitzt man nun einen zwischen zwei Auszügen befindlichen Theil, so setzt sich ein Metallspiegel an, gleichwie auf Porzellan. Der Arsenspiegel ist bläulich bis braun, lässt sich im Glasröhrchen mit der Flamme von einer Stelle zur anderen treiben, verliert indessen an der Luft seinen Glanz. Um ihn zum Aufbewahren frisch zu erhalten, schmilzt man zwei ausgezogene Stellen des Glases zu.	4. Der Antimonspiegel ist hell, nicht selten beinahe weiss und glänzend und wenig flüchtig, desshalb nur schwer von einer Stelle des Glases zur anderen zu treiben.

5. Verhalten der Arsenflecken.

a) Sie werden von einer alkalischen Auflösung von unterchlorigsaurem Natron leicht aufgenommen.

b) Mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium benetzt und bis zur Trockne verdunstet, bleibt gelbes Schwefelarsen, in Salzsäure auch beim Erwärmen nicht löslich.

c) Mit ein wenig verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft und mit einem Tropfen salpetersaurem Silberoxydammoniak befeuchtet, entsteht gelbes arsenigsaures, war die Oxydation nicht in ganz gelinder Wärme und mit verdünnter Säure bewirkt, rothbraunes arsensaures Silberoxyd.
(Bei ähnlicher Behandlung mit Kupferoxyd-Ammoniak entsteht eine gelblichgrüne Fällung von arsenigsaurem Kupferoxyd.)

d) Behandelt man einen oder besser mehrere Flecken mit Salpetersäure unter Zufügung von ein wenig Weinsäure, giebt sodann einige Tropfen schwefelsaurer Magnesialösung, Chlorammonium und Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu, so tritt nach einiger Zeit die Ausscheidung weisser krystallin. arsensaurer Ammoniak-Magnesia ein.

5. Verhalten der Antimonflecken.

a) Die Antimonflecken in unterchlorigsaurem Natron unlöslich.

b) Der Antimonflecken lässt nach dem Behandeln mit Schwefelammonium und Verdunsten rothes Schwefelantimon, in Salzsäure löslich.

c) Nach Behandeln des Antimonfleckes mit verdünnter Salpetersäure und Eintrocknen im Wasserbade bewirkt salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak eine Schwärzung von gebildetem Antimonsilber.

d) Antimon zeigt diese Reaction nicht.

6. Verhalten des Arsenspiegels und des Antimonspiegels. Aehnliche Reactionen wie mit den Flecken lassen sich natürlich mit den Spiegeln anstellen.

Leitet man einen Strom trocknen Schwefelwasserstoffgases durch das Röhrchen, worin der Spiegel gebildet wurde, und erwärmt dabei denselben, so wird in einem Falle gelbes Schwefelarsen, im anderen rothes Schwefelantimon gebildet, welches letztere wieder durch trocknes Chlorwasserstoffgas zum Verschwinden gebracht werden kann, während das gelbe Schwefelarsen unverändert bleibt.

Auch kann das Glasröhrchen, worin der Spiegel sich absetzte, an einem Ende zugeschmolzen werden, um dann wie in einem Probirröhrchen direct zu versuchen.

Endlich möge hier noch ein Verfahren mitgetheilt sein, um in einem Salzgemenge neben Antimon Arsen nachzuweisen.

Man bereitet sich ein wohlgetrocknetes Gemenge von 3 Theilen kohlensaurem Natron und 1 Theil Cyankalium. 12 Theile desselben werden mit einem Theil der zu prüfenden ebenfalls trockenen Substanz in ein zu einer langen Spitze ausgezogenes, etwa 10″ langes und ½″ weites Glasrohr gebracht, doch so wenig genommen, dass nur in der Mitte des Rohres eine Probe zu liegen kommt. Man lässt nun einen durch concentrirte Schwefelsäure wohlgetrockneten Strom reinen Kohlensäuregases (aus Marmor mit nicht rauchender Salzsäure entwickelt) hindurchstreichen, indem gleichzeitig das Rohr durch gelindes Erwärmen völlig getrocknet wird. Endlich wird die Stelle, wo die Probe befindlich, stärker erwärmt. Ist Arsen vorhanden, so wird in einiger Entfernung von der erhitzten Stelle ein glänzender Metallspiegel sich ansetzen. Antimon wird nicht verflüchtigt, kann aber, wenn vorhanden, in der rückständigen Masse leicht nachgewiesen werden.

2.

Gewinnung der Wolframsäure aus dem Wolfram.

Der Wolfram ist wolframsaures Eisen - Manganoxydul $\left.\begin{matrix}Fe\\MnO\end{matrix}\right\} WO^3$ [$W^2 R\!\!\!-\, \Theta^4$]. Zur Gewinnung der Wolframsäure wird das Mineral fein gepulvert und mit Salz-Salpetersäure in der

Porzellanschale längere Zeit digerirt. Die Wolframsäure wird als grünlichgelbes schweres Pulver abgeschieden und mit Wasser gewaschen. In Ammoniakflüssigkeit löst sie sich auf, beigemengte Gangart wie Quarz pflegen zurückzubleiben. Man kann nun das wolframsaure Ammoniak krystallisiren lassen und durch Glühen desselben reine Wolframsäure darstellen oder auch direct mit überschüssiger Säure ausfällen und dann trocknen.

3.

Molybdänsäure aus Gelbbleierz.

$PbO\ MoO^3$ [$Mo^2\ Pb\ O^4$].

Das feine Mineralpulver wird mit starkem Schwefelammonium oder Schwefelkalium digerirt, bis auf neuen Zusatz von Schwefelalkali nichts mehr in Auflösung geht. Die tiefbraune Lösung des Schwefelmolybdäns wird darauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und das Schwefelmolybdän an der Luft ohne Anwendung zu hoher Temperatur geröstet. Es kann nachher wieder in Ammoniak aufgelöst und zur Krystallisation befördert werden; vorsichtig an der Luft erhitzt, bleibt Molybdänsäure in glänzenden nadelförmigen Krystallen.

4.

Vanadinsäure aus Eisensteinen.

Manche Eisensteine enthalten geringe Menge dieser Säure.*) Man schmilzt 3 Gewichts-Theile Erz mit 1 Theil Salpeter zusammen, zieht mit heissem Wasser aus, neutralisirt mit wenig Salpetersäure und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag besteht aus verschiedenen Barytsalzen (phosphorsaurem, arsensaurem, chromsaurem, vanadinsaurem Baryt, Kieselsäure). Er wird mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erwärmt, bis sich der schwefelsaure Baryt wohl abgesondert, das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und durch Verdampfen concentrirt. Fügt man nun

*) So u. A. einige Harzer Eisenerze.

ein Stück Salmiak hinzu und lässt ruhig stehen, so scheidet sich vanadinsaures Ammoniak als gelblichweisses Pulver aus. Bei Luftzutritt geglüht bleibt braunrothe, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Vanadinsäure.

5.

Ueber die Platinmetalle.*)

Platin. Iridium. Osmium. Palladium. Rhodium. Ruthenium.

Indem an diesem Orte einige der wichtigsten Data über diese interessanten Körper zusammengestellt und die Wöhler'sche Methode sie zu trennen aufgeführt worden (die quantitative Bestimmungsmethode nach Claus u. A. s. im letzten Theil), sei zugleich der exacten neuesten Arbeiten von H. Sainte-Claire-Deville und H. Debray, welche nicht nur sehr schätzenswerthe Beiträge für die Analyse, sondern namentlich für das metallurgische Verhalten dieser Metalle gegeben haben, Erwähnung gethan. Es ist genannten Forschern namentlich gelungen, mittelst eines Sauerstoff- und Leuchtgasgebläses in einer Kalkform die Platinmetalle zum Schmelzen, sogar theilweise zum Verflüchtigen zu bringen.

	1. Platin.	2. Palladium.	3. Iridium.	4. Rhodium.	5. Osmium.	6. Ruthenium.
Atomgew. (alt). .	98,5	53	98,5	52	99,5	52
Spec. Gew.	21,15	11,8	21,15	12,1	21,4	11,3
Reihenfolge der Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit**)	2.	1.	4.	3.	6. unschmelzb.	5.
Oxydationsstufen	PtO	PdO	JrO	—	OsO	RuO
	—	—	Jr^2O^3	Rh^2O^3	Os^2O^3	Ru^2O^3
	PtO^2	PdO^2	JrO^2	RhO^2	OsO^2	RuO^2
	—	—	JrO^3	—	OsO^3	RuO^3
	—	—	—	—	OsO^4	—

*) Platinerz wird namentlich im Ural, in Brasilien, Neugranada, Californien und St. Domingo, sowie auf Borneo gefunden, Osmiumiridium am Ural und in Brasilien.

**) Deville und Debray haben Platin und noch leichter Palladium, aber Rhodium nicht mehr verflüchtigen können.

Characteristische Reactionen.

1. Platinchlorid.	2. Palladiumoxydul.	3. Iridiumchlorid.	4. Rhodiumsesquichlorid.	5. Osmiumsäure.	6. Rutheniumsesquichlorid.
Chlorkalium und Chlorammonium: Gelbe krystallinische Niederschläge, in Salzsäure unlöslich.	Jodkalium: Schwarzer Niederschlag (Palladiumjodür)	Chlorkalium und Chlorammonium: Dunkelrother Niederschlag, löslicher wie die Platin-Verbindungen. Kali, besonders beim Erwärmen blaue Färbung und Niederschlag.	Ammoniak: Gelb, in Salzsäure löslich.	Schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure reduciren schwarzes Metall. Bei letzterem Fällungs-Mittel erscheint die Flüssigkeit blauviolett.	Schwefelwasserstoff, reducirt braunes Metall, die Flüssigkeit erscheint lasurblau. Mit Chlorkalium und Chlorammonium ins Violette spielende, schwer lösliche Niederschläge.

Die Wöhlersche Trennungsmethode der Platinmetalle aus dem Rückstande der Platingewinnung ist folgende:

Das feingepulverte und zur Absonderung von Osmiumiridium geschlämmte Erz wird mit der gleichen Menge zerknisterten Kochsalzes innig gemengt, in ein Porzellan- oder Glasrohr eingefüllt, feuchtes Chlor übergeleitet und erhitzt. In der angelegten tubulirten Vorlage wird flüchtige Osmiumsäure condensirt. Aus der Osmiumsäurelösung erhält man leicht das Metall bläulichschwarz reducirt, so durch Erwärmen mit Ameisensäure, oder durch Versetzen mit Ammoniak und Salmiak, zur Trockne Verdampfen und Glühen. Der Inhalt des Rohres wird in Wasser aufgeweicht, erwärmt und filtrirt, mit concentrirter Salpetersäure vermischt und gekocht. Es entweicht noch Osmiumsäure; die so concentrirte Lösung wird mit starker Chlorammoniumsolution ausgefällt; schwarzrothes Chlorammoniumiridium-Chlorid mit Platindoppelsalz gemengt, scheidet sich aus.

Wird das Salzgemenge mit etwa der achtfachen Menge Wasser übergossen und schweflige Säure eingeleitet, so löst sich das Iridiumsalz auf, Chlorammoniumplatinchlorid bleibt zurück.

Die vom Salzgemenge getrennte Flüssigkeit fällt man mit kohlensaurem Natron, verdampft alles zur Trockne, glüht und zieht mit Wasser aus. Der schwarze Rückstand ist Iridiumsesquioxydulnatron, hauptsächlich verunreinigt mit Eisenoxyd. Man bringt ihn wieder in eine Glasröhre, reducirt unter Erhitzen mit Wasserstoffgas, zieht mit heissem Wasser Natron, darauf mit concentrirter Salzsäure das Eisen, endlich mit verdünntem Königswasser noch etwas Platin aus.

Das so gewonnene Iridium (auch aus der früher erhaltenen Iridiumsalzlösung kann auf ähnliche Weise das Metall dargestellt werden) enthält noch Rhodium und Ruthenium.

Ersteres wird nach dem Zusammenschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali durch Wasser ausgezogen. Mit Salzsäure erwärmt, vermittelst Kali als braunes Oxyd gefällt, resultirt beim Glühen in der Wasserstoffatmosphäre das Metall.

Ruthenium lässt sich durch längeres Zusammenschmelzen mit Salpeter und Aetzkali im Silbertiegel in löslicher Form als ruthensaures Kali ausbringen. Man bindet das Kali an Salpetersäure und fällt dabei schwarzes Ruthensesquioxyd, mit Wasserstoff zu Metall reducirbar.

B.

DIE METALLOIDE.

Wasserstoff.
Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.
Chlor. Brom. Jod. Fluor.
Stickstoff. Phosphor.
Bor. Silicium.
Kohlenstoff.

1. *Wasserstoff.*
H.

Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Da die Metalle (Eisen, Zink....), welche zu dessen Darstellung dienen, nicht ganz rein zu sein pflegen, so besitzt es gewöhnlich einen geringen, etwas unangenehmen Geruch durch Spuren von Kohlenwasserstoff, Arsenwasserstoff.... erzeugt.

Von den Metallen zersetzen einige (Kalium, Natrium..) das Wasser schon bei gewöhnlicher, einige bei erhöhter Temperatur (Mangan bei 100°, Eisen beim Glühen....), andere bei Gegenwart einer Säure in der Kälte (Eisen, Zink.....), eine gewisse Anzahl (Gold, Silber....) dasselbe gar nicht.

Das Wasserstoffgas ist von allen Gasen am leichtesten. Spec. Gew. 0,0692, atmosph. Luft = 1 (d. h. 14,45 Mal leichter als Luft). Es ist brennbar und verbrennt mit wenig leuchtender Flamme zu Wasser, doch aber ist die Verbindung mit dem Sauerstoff so energisch, dass die heftigsten Explosionen eintreten

(Knallgas), wenn nicht kleine Mengen des Gases zur Zeit mit dem Sauerstoff in Berührung gebracht werden. Deshalb zünde man das einem Wasserstoffentwicklungs - Apparat (Wulff'sche Flasche) aus der feinen Spitze eines Glasröhrchens entströmende Gas erst an, wenn alle Luft aus dem Apparat verdrängt ist, und gebrauche das Knallgasgebläse*) stets mit Vorsicht.

Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

2. *Sauerstoff.*

O [Θ].

Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, die mannichfaltigsten Verbindungen mit den anderen Stoffen eingehend, überall verbreitet, der Träger des thierischen und pflanzlichen Lebens, wie auch sehr vieler mineralischen Processe.

Die atmosphärische Luft enthält dem Volumen nach $^1/_5$ davon. Das Gas ist etwas schwerer wie atmosphärische Luft. Spec. Gew. 1,1056.

Bei stärkstem Druck und Erkältung ist es gleich dem Wasserstoff und Stickstoff nicht condensirbar.

Man erzeugt Sauerstoff gewöhnlich durch Erhitzen des chlorsauren Kalis (Rückstand: Chlorkalium), des Braunsteins (Rückstand: Manganoxyduloxyd), des rothen Quecksilberoxydes (zerfällt dabei in Metall und Sauerstoff)....

Ein glimmender Holzspahn entflammt sich lebhaft in demselben, glühender Eisendraht verbrennt darin mit heller Flamme u. s. f.

Das ausgezeichnet oxydirend und chemisch anregend wirkende Ozon pflegt man activen Sauerstoff zu nennen, im Gegensatz zu dem passiven gewöhnlichen.

Verbindungen mit Wasserstoff.

a. Wasser HO [$H^2Θ$].

Farb-, geruch- und geschmacklos. Unter 0° fest, krystallisirt rhomboëdrisch — Eis, spec. Gew. 0,915; über 100° C. bei 0M760

*) Durch das Gebläse werden Sauerstoff und Wasserstoff in das Ansatzrohr geführt, so zwar, dass ersterer durch die Mitte, letzterer durch den Mantel geht, beide sich aber erst am Ausgang treffen.

gasförmig. Einem Drucke von 0M.0046 ausgesetzt, liegt der Kochpunkt bei 0°, auf dem Montblanc bei einem Barometerstande von 0M.4237 bei 84°.4. (Salzlösungen besitzen einen der Sättigung entsprechenden höheren Siedepunkt.) Grösste Dichte (1,0) bei 4°.3 C. Bei dieser Temperatur wiegt 1 Cub.-Cent. 1 Gramm.

Wasserdampf sind mit Luft gefüllte Wasserbläschen (Wolken). Spec. Gew. des Wasserdampfes 0,622. Das Wasser (spec. Gew. = 1) ist 773 Mal schwerer als Luft.

Die verschiedenen Wässer sind mehr und weniger rein, der Reihenfolge nach: Destillirtes Wasser, Regenwasser, Schneewasser, Brunnen- (Quell-) und Meerwasser. Spec. Gew. des Meerwassers*) 1,02—1,03.

b. Wasserstoffsuperoxyd HO^2 [$H^2 \theta^2$].

Diese farblose, dicke Flüssigkeit von 1,45 spec. Gew. zersetzt sich schon in niederer Temperatur in Wasser und Sauerstoff. Mit Wasser verdünnt verträgt es eine Temperatur von 40—50°, stärker erwärmt zersetzt es sich.

3. *Schwefel.*
S [S].

Gelb, spröde, krystallinisch, von muscheligem Bruch. Krystallisirt in der Regel quadratisch (abgestumpfte Quadratoctaëder), nur unter gewissen Umständen, wenn er geschmolzen wurde, monoklinoëdrisch; die dritte Form ist die amorphe. Der Schwefel wird durch Reiben elektrisch. Bei 111°,5 schmilzt derselbe zu einer gelben Flüssigkeit, welche in höherer Temperatur dick und schwarzbraun, über 260° wieder dünnflüssig wird und bei 420° sich in rothbraunen Dampf verwandelt. Giesst man den über

---

*)

Destillirtes Wasser	1,00000.	Ocean	1,027 — 1,029.
Genfersee	1,00015.	Todtes Meer	1,21223.
Ostsee	1,01523.		

Das Wasser der Nordsee enthält:

Chlornatrium	2,5513.	Schwefelsaures Kali	0,1529.
Chlormagnesium	0,4641.	Schwefelsauren Kalk	0,1622.
Bromnatrium	0,0373.	Schwefelsaure Magnesia	0,0706.

260° erhitzten geschmolzenen Schwefel in Wasser aus, so consolidirt er sich in einer bräunlichen, weichen und amorphen Form (γ). Letzterer, wie nicht minder der durch Schmelzen erhaltene (β), verwandelt sich allmählig wieder in gewöhnlichen (α).

Spec. Gew. des α S 2,07.
„ „ β S 1,96.
„ „ γ S 1,91.
„ „ gasförmigen Schwefels 2,21 (bei 800 bis 1000° C.)

Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Benzol und Terpentinöl. Bei Behandlung mit Alkalien entsteht ein Schwefelalkali, gleichzeitig ein schwefelsaures und ein unterschwefligsaures Salz. Er verbrennt, an der Luft erhitzt, zu schwefliger Säure; rauchende Salpetersäure verwandelt denselben in Schwefelsäure.

Prüfung auf Schwefel.

Eine auf Schwefel zu untersuchende Substanz wird mit ein wenig reiner Soda im Kohlengrübchen vor dem Löthrohr behandelt. Bewirkt die mit einem Tropfen Wasser befeuchtete Masse auf blankem Silber einen schwarzbraunen Fleck, so ist das Vorhandensein von Schwefel erwiesen. (Das entstandene Schwefelalkali hat nämlich Schwefelsilber erzeugt.)

Verbindungen.

Schwefelwasserstoff HS [$H^2 S$].

Farbloses, wie faule Eier riechendes, an der Luft mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser verbrennendes Gas. Spec. Gew. 1,19.

Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwa $2^1/_2$ Vol. (Schwefelwasserstoffwasser), Weingeist 6 Vol. des Gases. Dasselbe wird bei 11°,2 unter 15 Atmosphären Druck flüssig, bei — 85°,5 zu einer festen weissen Masse condensirt. Das Schwefelwasserstoffwasser wird an der Luft rasch verändert, indem Wasser gebildet und Schwefel ausgeschieden wird.

Das Verhalten gegen die Metalllösungen ist aus dem Früheren gekannt. Danach ist Schwefelwasserstoff durch die Schwärzung eines mit Bleilösung getränkten Papiers leicht zu erkennen.

Eine sehr schöne Reaction geben schwefelwasserstoffhaltige alkalische Flüssigkeiten noch bei grosser Verdünnung mit Nitroprussidnatrium — prachtvoll purpurfarbene Lösung.

Eine Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit wird durch die braune Auflösung von Jod in Jodkalium sogleich entfärbt und von ausgeschiedenem Schwefel milchig.

Verbindungen mit Sauerstoff.

a. Unterschweflige Säure S^2O^2 $[\overset{''}{S^2}O\} O]$

(Dithionige Säure.)

Im freien Zustande zersetzt sich dieselbe mit grösster Leichtigkeit in schweflige Säure und Sauerstoff, dagegen besteht eine Reihe wohlcharakterisirter Salze derselben, welche in Wasser meistens leicht löslich sind.

Beim Kochen der Alkalien mit Schwefel entsteht neben Schwefelalkali vornehmlich schwefelsaures und unterschwefligsaures Alkali, ebenso bei Behandlung eines schwefligsauren Salzes mit Schwefel in der Wärme.

Unterschwefligsaures Natron $NaO\ S^2O^2 + 5\ HO$ $\left[\left.\begin{matrix} \overset{''}{S^2}O \\ Na^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 5\ H^2O\right]$ Die Krystallform ist monoklinoëdrisch, der Habitus kurz prismatisch. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in Weingeist unlöslich; bei 56° schmilzt es im Krystallwasser; der Luft ausgesetzt, tritt langsam höhere Oxydation ein.

Aus den Auflösungen unterschwefligsaurer Salze wird bei Zufügung einer auch schwachen Säure sogleich Schwefel gefällt, gleichzeitig erkennt man schweflige Säure am Geruch.

In Berührung mit Zink und Salzsäure giebt die unterschweflige Säure Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

$$2\ NaO\ S^2O^2 + Zn + 3\ HCl =$$
$$HS + S + 2\ SO^2 + 2\ NaCl + ZnCl + 2\ HO.$$

Unterschwefligsaurer Baryt ist sehr schwer löslich.

Viele Metallsalze der unterschwefligen Säure sind leicht reducirbar. So verwandelt sich unterschwefligsaures Bleioxyd und Silberoxyd in der Wärme in schwarzes Schwefelblei und Schwefelsilber. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, durch Zinnchlorür ein brauner von Zinnsulfür. In der Auflösung des unterschwefligsauren Salzes bewirkt Quecksilberchlorid eine weisse Fällung Quecksilberchlorid-Sulfid. Giebt man hingegen das unterschwefligsaure Salz im Ueberschuss zum Quecksilberchlorid, so wird das gefällte weisse unterschwefligsaure Quecksilberoxyd bald gelb, endlich schwarz, Schwefelquecksilber.

Das unterschwefligsaure Natron wird als Lösungsmittel für Chlor-, Brom- und Jodsilber benutzt.

b. Schweflige Säure. SO^2 [$\overline{S}''\overline{O}\}\overline{O}$]

(monothionige Säure).

Farbloses Gas von unangenehm stechendem Geruch, indessen schon bei geringem Druck oder einer Temperatur von — 20° zu einer dünnen farblosen Flüssigkeit von 1,491 spec. Gewicht condensirbar. Sie siedet bei — 10°.

Spec. Gewicht des Gases 2,247.

Schwefligsäuregas ist nicht brennbar. Wasser absorbirt dasselbe reichlich (30 Vol. bei 15°), Weingeist noch mehr. An der Luft verwandelt sich die schweflige Säure langsam unter Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure.

Auch die meist farblosen Salze nehmen an der Luft Sauerstoff auf und es entstehen so schwefelsaure Verbindungen.

Alle Salze derselben entwickeln bei Behandlung mit einer stärkeren Säure (Salzsäure, Schwefelsäure) schon in der Kälte am Geruch leicht wahrzunehmendes Schwefligsäuregas.

Die Baryt-, Kalk- und Blei-Salze sind in Wasser unlöslich, schwefligsaurer Baryt indessen in Salzsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure, schwefligsaures Bleioxyd in Salpetersäure löslich (Unterschied von Schwefelsäure).

Die schweflige Säure ist ein ausgezeichnetes reducirendes Mittel.

So wird beim Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxydul oder Goldchlorid alsbald ein edles Metall abgeschieden, eine gelbe oder rothe Chromsäureauflösung grün (Chromoxyd), eine verdünnte mit Stärkekleister versetzte Jodkalium-Solution blau (Jod).

Mit Zinnchlorür fällt braunes Zinnsulfür.

Mit Zink und Salzsäure endlich, und diese Reaction ist sehr scharf, entwickelt die schweflige Säure Schwefelwasserstoff, indem ein Theil des Schwefels mit dem freigewordenen Wasserstoff sich zu jenem Körper verbindet.

Durch die Schwärzung des Bleipapiers oder durch die scharfe Reaction mit Nitroprussidnatrium (das entwickelte Gas in etwas ganz verdünnte Alkalilösung geleitet, mit Nitroprussidnatrium purpurfarben) ist Schwefelwasserstoff auch in kleinster Menge nachzuweisen.

c. Dithionsäure S^2O^5 $[\{S^2O^4\}'' O]$.

Ihre Salze, auch das Barytsalz, sind leicht löslich, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure, mit Salpetersäure erwärmt, wird durch Chlorbaryum schwefelsaurer Baryt niedergeschlagen. Sie entsteht bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Braunstein in der Kälte:

$$MnO^2 + 2SO^2 = MnOS^2O^5.$$

d. Trithionsäure S^3O^5 $[\{S^3O^4\}'' O]$.

e. Tetrathionsäure S^4O^5 $[\{S^4O^4\}'' O]$.

f. Pentathionsäure S^5O^5 $[\{S^5O^4\}'' O]$.

Sie bilden theilweise wohl krystallisirbare Salze, die Säuren selbst im freien Zustande unbeständig, zerfallen in der Wärme unter Ausscheidung von Schwefel und Entwickelung von schwefliger Säure.

Die Bildung dieser Säuren erfolgt am leichtesten folgendermassen:

1. $3(KO.2SO^2) + 2S = 2KOS^3O^5 + KOS^2O^2$
   $2KOS^2O^2 + 3SO^2 = 2KOS^3O^5 + S$
2. $2NaOS^2O^2 + I = NaOS^4O^5 + NaI$
3. $5SO^2 + 5HS = S^5O^5.5HO + 5S.$

Beim Erwärmen der Salzlösungen mit Cyanquecksilber wird Schwefelquecksilber gefällt und Blausäure entwickelt.

Die Baryt- und Bleisalze dieser Säuren sind ziemlich leicht löslich. Trithionsäure wird durch salpetersaures Silberoxyd weiss gefällt, der Niederschlag wird aber bald schwarz; salpetersaures Quecksilberoxydul fällt sogleich schwarz.

Tetrathionsäurelösung wird von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd in der Kälte gelblich niedergeschlagen; beim Erwärmen wird der Niederschlag schwarz. Die ammoniakalische Pentathionsäurelösung fällt durch salpetersaures Silberoxyd sogleich braun.

f. Schwefelsäure.

$SO^3 \; [S''\Theta^2\} \; \Theta]$

(Monothionsäure.)

Im wasserfreien Zustande seidenglänzende, an der Luft rauchende und zerfliessende, schon bei 30° flüchtige, nadelförmige Krystalle. Mit Wasser verbindet sich die Substanz unter explosionsartigen Erscheinungen.

Das Schwefelsäurehydrat $HO\,SO^3 \left[\begin{matrix} S''\Theta^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}\Theta^2\Big]$ ist ein wasserhelles öliges Liquidum von 1,8426 spec. Gewicht und 326° Siedepunkt. Die Säure des Handels enthält etwas mehr Wasser (3 : 2) und siedet bei etwa 284°.

Die concentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Wasser, welches man überhaupt nie in die Säure, vielmehr beim Verdünnen derselben immer diese ins Wasser werfen muss, unter starker Erwärmung.

Spec. Gewicht	Gehalt an Säure	Siedepunkt
1,8426	81,63	326°
1,842	80,81	
1,831	75,10	284°
1,786	69,38	224°
1,663	60,40	170°
1,523	50,61	
1,388	40,00	
1,281	30,20	
1,182	20,40	
1,091	10,61	
1,039	4,89	
1,013	1,63	

Die schwefelsauren Salze sind in Wasser meistens leicht löslich.

Reactionen.

Die Schwefelsäure ist namentlich gekennzeichnet durch ihr Verhalten gegen lösliche Baryt- und Bleisalze.

Chlorbaryum, salpetersaurer Baryt bewirken auch in ganz verdünnten schwefelsäurehaltigen Lösungen einen weissen, pulverigen, in Wasser, Säuren und Alkalien ganz unauflöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Man schlägt den schwefelsauren Baryt immer aus etwas angesäuerten Auflösungen nieder, kocht auch vor der Absonderung des Niederschlages durch Filtration die Flüssigkeit eine Zeit lang auf, weil sie sonst leicht ein wenig milchig durchs Filtrum läuft. Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt sind in sauren Flüssigkeiten weit schwerer löslich wie in reinem Wasser, daher dem gefällten Barytsulfat wohl Antheile dieser Fällungsmittel anzuhängen pflegen. Bei quantitativen Bestimmungen pflegt man daher den getrockneten schwefelsauren Baryt nochmals mit heissem Wasser auszukochen. Wird schwefelsaurer Baryt mit einer concentrirten Auflösung eines kohlensauren Alkalis gekocht, so erfolgt Bildung von kohlensaurem Baryt. Vollständig ist die Zerlegung beim Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron oder Kali, und kann nach dem Aufschliessen der kohlensaure Baryt von dem löslichen schwefelsauren Alkali leicht durch Wasser getrennt werden.

Chlorstrontium bewirkt Ausscheidung weissen schwefelsauren Strontians, und Chlorcalcium schlägt in concentrirten Lösungen schwefelsauren Kalk nieder.

Essigsaures Bleioxyd und andere lösliche Bleisalze erzeugen eine Fällung von weissem schwefelsaurem Bleioxyd, in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure beim Erwärmen ziemlich löslich. Schwefelsaures Bleioxyd bedarf 22,000 Theile Wasser zur Lösung.

4. *Selen.*
Se [$\text{S\!\!\!-}$e].

Durch Reduction aus wässrigen Lösungen gefällt, ein dunkel zinnoberrother Niederschlag, beim Erwärmen zusammengehend, krystal-

linisch werdend und sich bläulich-schwarz färbend. Es schmilzt bei etwas mehr wie 200° und destillirt bei gegen 700° über. Das geschmolzene Selen ist bläulich-schwarz und spröde. Spec. Gewicht 4,26. Bei Behandlung mit Königswasser wird es zu seleniger Säure oxydirt; auch in concentrirter Schwefelsäure ziemlich löslich, beim Verdünnen mit Wasser aber wieder ausfallend.

Selen ist nur spärlich verbreitet und kommt, namentlich mit schweren Metallen verbunden, auf einigen Erzlagerstätten vor. Dergestalt konnte es in dem bleihaltigen Bodenschlamm von Schwefelsäurekammern, wenn die Säure aus Erzen gewonnen wird, erhalten werden.

Werden Selenverbindungen mit kohlensaurem Natron auf der Kohle erhitzt, so entwickelt sich ein eigenthümlicher Rettiggeruch, die mit Wasser angefeuchtete geschmolzene Masse schwärzt blankes Silber (Selensilber).

Selenige Säure SeO^2 [$\text{Se}''\Theta\}\ \Theta$] und Selensäure SeO^3 [$\text{Se}''\Theta^2\}\ \Theta$] correspondiren mit den Sulfosäuren. Selenige Säure ist weiss und wasserhaltig krystallisirt zu erhalten. Die wässrige Auflösung der Selensäure zersetzt sich beim Verdampfen in selenige Säure und Sauerstoff.

Vermittelst schwefliger Säure und anderer reducirender Mittel wird jedoch die selenige Säure leicht zu metallischem Selen reducirt und durch Schwefelwasserstoff hochgelbes, in Schwefelammonium lösliches Schwefelselen SeS^2 [$\text{Se}\ \text{S}^2$] gefällt. Auf Selensäure wirken schweflige Säure und Schwefelwasserstoff nicht ein.

Selensäure entsteht beim Schmelzen einer Selenverbindung mit Salpeter.

Beim Kochen mit Salzsäure geht sie unter Chlorentwickelung in selenige Säure über.

Selensaurer Baryt und Bleioxyd sind schwer löslich, doch aber selensaurer Baryt in Salzsäure allmählig löslich.

5. *Tellur.*

Te [Te].

Weiss und glänzend, in Rhomboëdern krystallisirend und blätterig krystallinisch im Bruch. Es ist spröde und lässt sich pulverisiren. Ungefähr so schmelzbar wie Antimon, destillirt es in höherer Temperatur über. Beim Erhitzen an der Luft ver-

brennt es mit bläulicher Flamme und verbreitet einen weissen Rauch von übelem Geruch. Auf der Kohle mit Soda verschmolzen, geben Tellurverbindungen ebenfalls Schwärzung auf Silber. Spec. Gewicht 6,25.

Tellur wird vorzüglich in Verbindung mit einigen edleren Metallen gefunden; Tellurwismuth $BiS^3 + 2\,BiTe^3$ zu Schemnitz in Ungarn.

Von heisser concentrirter Schwefelsäure wird das Tellur unter Entbindung von schwefliger Säure zu telluriger Säure TeO^2 $[\overset{\prime\prime}{Te}\Theta^2\}\,\Theta]$ gelöst, ebenso von concentrirter Salpetersäure. Beim Schmelzen mit Salpeter entsteht Tellursäure TeO^3 $[\overset{\prime\prime}{Te}\Theta^2\}\,\Theta]$.

Tellurige Säure ist weiss, krystallinisch, schmelzbar und ziemlich schwer flüchtig. Tellursäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit $3\,HO \left[\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Te}\Theta^2 \\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^2 + 2\,H^2\Theta\Big]$, verliert beim Erhitzen das Wasser, wird gelblich und zerlegt sich in höherer Temperatur in tellurige Säure und Sauerstoff.

Durch schweflige Säure wird sowohl aus der Lösung der tellurigen Säure wie der Tellursäure schwarzgraues pulveriges Tellur gefällt, vermittelst Schwefelwasserstoff aus ersterer dunkelbraunes Tellursulfür TeS^2 $[Te\,S^2]$, aus letzterer Tellursulfid TeS^3 $[Te\,S^3]$ niedergeschlagen, beide in Schwefelammonium leicht löslich.

Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Diese, die eigentlichen Wasserstoffsäuren bildenden Elemente, auch Halogene (Salzbilder) genannt, sind in vielen ihrer Eigenschaften einander so verwandt, dass sie füglich an diesem Orte als Gruppe zusammengefasst werden mögen.

6. Chlor Cl.

Grünlichgelbes, erstickend riechendes und die Respirationsorgane heftig angreifendes Gas. Schwer (spec. Gewicht 2,47) und leicht condensirbar, indem dasselbe bei einem Druck von 4 Atmosphären bei 15° verflüssigt wird. Spec. Gewicht des flüssigen Chlors 1,3. Mit Wasser verbindet sich das Chlor bei niederer Temperatur zu einem hellgelben, krystallinischen Hydrat $Cl + 10\,HO$,

Das Chlor besitzt ein sehr grosses Vereinigungsstreben mit den anderen Elementen (Zersetzung der Pflanzenfarben, Bleichen durch Chlor), die Verbindungen desselben sind daher sehr zahlreich.

Wasser absorbirt bei 10° am meisten, nämlich $2^3/_4$ Vol. des Gases.

7. *Brom Br.*

Dem Chlor in seinen Eigenschaften verwandt, und ähnliche Verbindungen bildend, aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, tief braunroth von Farbe, äusserst ätzend und für die Respirationsorgane noch nachtheiliger wie das Chlor.

Spec. Gewicht des flüssigen Broms 3,18. Der Siedepunkt liegt bei 63°, doch verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur so viel, dass man es wohl unter Wasser aufzubewahren pflegt.

Spec. Gewicht des Bromdampfes 5,39. Bei — 7°,3 erstarrt das Brom zu einer braunen bis grauen metallisch glänzenden krystallinischen Masse.

1 Theil Brom braucht bei 15° 33 Theile Wasser zur Lösung.

Das Brom ist am leichtesten aus der Mutterlauge des Seesalzes zu gewinnen.

8. *Jod J.*

Der dritte Salzbilder ist ein schön bläulich schwarzer, metallglänzender, grossblätteriger Körper, bei 107° schmelzend und bei 180° in prachtvoll violetten Dampf übergehend. Die Krystalle sind rhombisch, gewöhnliche Form das mit der Endfläche verbundene Oktaëder.

Spec. Gewicht 4,948. Der Joddampf wiegt 8,717.

Das Wasser nimmt nur sehr wenig Jod auf, Weingeist löst es reichlich.

Während die Verbindungen des Chlors und Brom mit den Metallen meistens ungefärbt erscheinen, sind viele Jodmetalle mit lebhaften Farben bekannt.

Eine reichliche Ausbeute an Jod wird erhalten, wenn die Aschen mancher Seepflanzen, namentlich Fucus-Arten, darauf verarbeitet werden.

9. *Fluor F.*

Ist noch so gut wie gar nicht gekannt. Scheint gasförmig zu sein und das grösste Vereinigungsstreben mit allen Elementen zu besitzen.

Wasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff. HCl. Farbloses saures, nicht brennbares Gas von 1,26 spec. Gewicht, durch Druck und Kälte condensirbar.

Wasser und Weingeist absorbiren das Gas sehr reichlich, ersteres in niederer Temperatur ungefähr 500 Vol. (rauchende Salzsäure). Bildet an der Luft weisse Nebel wegen Wasseranziehung.

Bromwasserstoff. HBr.

Spec. Gewicht des Gases 2,78, bei — 73^0 condensirbar.

Jodwasserstoff. HJ.

Spec. Gewicht des Gases 4,44, wird noch leichter condensirt wie HBr, bei — 51^0 fest und von Wasser und Weingeist reichlich absorbirt.

Fluorwasserstoff. HF.

Wurde unter 15^0 als Flüssigkeit erhalten (spec. Gewicht 1,06). Aeusserst ätzend. Man bewahrt die wässrige Fluss-Säure, welche namentlich zum Aufschliessen von Silicaten dient, in Gefässen aus Platin, Blei oder Guttapercha auf.

Die Verbindungen der Haloide mit den Alkalien und alkalischen Erden, Chlornatrium, Brom- und Jodkalium, Fluorcalcium sind bei weitem am verbreitetsten.

Sauerstoff-Verbindungen.

Die meisten Verbindungen der Haloide mit Sauerstoff, mehr oder weniger starke Säuren, sind für sich wenig beständig. Die Chlorsäure wird beim Eindampfen der concentrirten Lösung, noch leichter die gasförmige unterchlorige Säure zerlegt. Die Bromsäureauflösung zersetzt sich etwas weniger leicht wie die Chlorsäure. Jodsäure endlich ist in wohlausgebildeten rhombischen Prismen zu erhalten, welche in höherer Temperatur sich zerlegen. Ihre Zusammensetzung ist $HO . JO^5 \left[\left. \begin{matrix} J\Theta^2 \\ H \end{matrix} \right\} \Theta \right]$.

Reactionen.

a. Chlor.

Chlorwasserstoffsäure und lösliche Chlormetalle.

1. Salpetersaures Silberoxyd bringt einen weissen, käsigen, seiner Schwere wegen leicht zu Boden sinkenden Niederschlag von Chlorsilber AgCl hervor, welcher in Säuren beinahe unlöslich, in Ammoniak mit grosser Leichtigkeit, wie auch in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron, löslich ist.

Auch concentrirte Auflösungen von Chloralkalien wirken nicht unbedeutend lösend. Das Chlorsilber schmilzt leicht beim Erhitzen und färbt sich am Lichte bald dunkler (violett).

2. Durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt weisses Quecksilberchlorür, auf Zusatz von Salpetersäure löslich.

3. Durch lösliche Bleioxydsalze (essigsaures Bleioxyd) weisses krystallinisches Chlorblei, in Wasser sehr wenig, in Säuren mehr löslich.

Die chlorsauren Verbindungen verpuffen heftig beim Erhitzen auf der Kohle, mit Schwefel schon beim Zusammenreiben oder auf den Schlag. Das chlorsaure Silberoxyd ist in Wasser löslich.

Mit concentrirter Schwefelsäure wird ein sehr explosives Gas entwickelt, Unterchlorsäure ClO^4 [$Cl^2\Theta^4$], beim Erwärmen mit Salzsäure reichlich Chlor entbunden.

Die Reactionen der Ueberchlorsäure ClO^7 [$Cl^2\Theta^7$] sind denen der Chlorsäure ähnlich, das Kalisalz derselben sehr schwer auflöslich in Wasser.

Unterchlorigsaure Salze sind leicht zersetzbar und kräftige Oxydationsmittel. So wird in Berührung mit Manganoxydulverbindungen braunes Mangansuperoxyd, mit Bleioxydsalzen Bleisuperoxyd gebildet, namentlich auf Zusatz von etwas Alkali, mit Quecksilberoxydulsalzen weisses Quecksilberchlorür niedergeschlagen, schwarzes Schwefelblei in weisses schwefelsaures Bleioxyd verwandelt.

Die chlorige Säure und deren Verbindungen wirken ebenso stark oxydirend.

Freies Chlor wird an seiner gelblich grünen Farbe und dem stechenden Geruch leicht erkannt.

Bei Erwärmung von Salzsäure oder eines Chlormetalls und Schwefelsäure mit kräftigen Oxydationsmitteln (Braunstein, chromsaures Kali) tritt lebhafte Chlorentwickelung ein.

b. Brom.

Bromwasserstoffsäure und lösliche Brommetalle.

1) Salpetersaures Silberoxyd. Das gefällte Bromsilber dem Chlorsilber sehr ähnlich, doch etwas gelblich in der Farbe und in Ammoniak schwieriger auflöslich.

2) Durch salpetersaures Quecksilberoxydul fällt gelblich weisses Quecksilberbromür.

3) Mit essigsaurem Bleioxyd: weisses Bromblei.

Die bromsauren Verbindungen verhalten sich den chlorsauren ähnlich. Reducirende Substanzen bewirken die Entwickelung von rothbraunem Bromdampf.

Brom färbt den Stärkekleister schön orangeroth. Das Brom wird, nachdem es abgeschieden worden (etwa durch Chlorwasser, Braunstein und Schwefelsäure), von Aether leicht mit röthlich gelber Farbe aufgenommen.

c. Jod.

Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle.

1) Salpetersaures Silberoxyd. Der Niederschlag, Jodsilber AgJ, ist hellgelb, wird am Licht dunkel, ist in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak kaum (Unterschied von Chlor- und Bromsilber), in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron leicht löslich. Auch leicht schmelzbar.

2) Salpetersaures Quecksilberoxydul. Fällt gelblichgrünes Quecksilberjodür $Hg^2 J$.

3) Quecksilberchlorid: Schön hochrothes Quecksilberjodid, löslich sowohl im Ueberschuss des Quecksilbersalzes, als bei Anwendung von Jodkalium der Jodlösung.

4) Essigsaures Bleioxyd. Gelbes Jodblei. Es löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und fällt beim Erkalten in glänzenden Blättchen wieder aus.

5) Salpetersaures Palladiumoxydul bewirkt auch in verdünnten Jodlösungen vollständige Ausscheidung des Jods als braunschwarzes Palladiumjodür, in verdünnten Säuren unauflöslich.

Prüfungen auf Jod.

Das Jod ist leicht erkennbar an der schön violetten Farbe seines Dampfes.

Jodverbindungen können nun auf folgende Weise sehr scharf geprüft werden.

1. Mit einem Superoxyd (Braunstein) und etwas concentrirter Schwefelsäure erwärmt, entwickeln sich violette Dämpfe.

2. Rothe rauchende Salpetersäure, untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure scheiden aus Jodmetallen Jod aus. Eine solche sehr verdünnte Lösung färbt den Stärkekleister prachtvoll veilchenblau.

Man kann zu der klaren wässrigen Auflösung, welche auf Jod geprüft werden soll, in einem Probirröhrchen etwas Stärkekleister fügen und darauf aus einer Flasche mit rauchender Salpetersäure deren Dampf in das Röhrchen gelangen lassen. Bei Anwesenheit von Jod tritt auf der Oberfläche der Flüssigkeit sogleich die blaue Farbe hervor.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform nehmen freies Jod mit schön violetter Farbe auf. Hat man also aus einer jodhaltigen Lösung solches durch Untersalpetersäure frei gemacht, so färbt sich ein Tropfen hinzugefügter Schwefelkohlenstoff alsbald violett.

Auch durch Chlorwasser wird aus einer Auflösung von Jod dieses ausgeschieden.

3. Lösliche Jodmetalle geben auf Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd unter gleichzeitiger Hinzufügung eines Reductionsmittels (schwefelsaurem Eisenoxydul oder schwefliger Säure) einen Niederschlag von gelblichgrünem Kupferjodür.

4. Ein lösliches jodsaures Salz ist durch folgende Reactionen ausgezeichnet:

a. Mit Jodkalium und einer selbst schwachen Säure tritt Abscheidung von Jod, braune Färbung ein (Prüfung des käuflichen Jodkaliums auf Jodsäure) $KO\,JO^5 + 5\,KJ + 6\,\bar{A}c = 6\,KO\,\bar{A}c + 6\,J$.

b. Mit Schwefelwasserstoffwasser röthliche Färbung und Trübung von ausgeschiedenem Schwefel

$$JO^5 + 5\,HS = J + 5\,HO + 5\,S$$

bei überschüssigem Schwefelwasserstoff verschwindet die röthliche Färbung wieder

$$JO^5 + 6\,HS = 5\,HO + 6\,S + HJ$$

c) Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak versetzt keine Fällung, auf Zusatz von schwefliger Säure allmälig Ausscheidung von Jodsilber.

Reactionen mit Phosphorsalz.

Wird über eine mit Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle mit der inneren Löthrohrflamme geblasen, so färbt sich der Saum der Flamme blau beim Hineinbringen eines Chlormetalles, bläulich und grüngesäumt durch ein Brommetall und schön grün von einem Jodmetall.

d. Fluor.

Fluorwasserstoffsäure und Fluormetalle.

Die Fluorwasserstoffsäure und deren wässrige Auflösung greift alle kieselsauren Verbindungen, indem Fluorsilicium entsteht, welches sich gleich wieder mit Fluorwasserstoff zu Fluorsiliciumwasserstoff vereinigt, überhaupt die meisten Körper heftig an. Auf Gold und auf Blei findet kaum Einwirkung statt. Die löslichen Fluormetalle fällen durch Kalksalze weiss, gallertartig, Fluorcalcium CaF [ƟaF²]. Diese reichlich in der Natur gefundene Verbindung giebt hinwiederum beim Erwärmen mit Schwefelsäure schwefelsauren Kalk und Fluorwasserstoff. Bleioxydsalze fällen weisses, in Salpetersäure lösbares Fluorblei, salpetersaures Silberoxyd bewirkt jedoch keinen Niederschlag, da das Fluorsilber leicht löslich ist.

Um eine Substanz (Silicat) auf Fluor zu prüfen, vermischt man dieselbe bis zum Brei mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel und bedeckt letzteren durch ein mit Wachs überzogenes Uhrschälchen, in welches vorher einige Schriftzüge geschrieben wurden. Bei Gegenwart von Fluor wird das Glas an den frei gelegten Stellen geätzt.

Trennung von Chlor, Brom, Jod (Fluor).

a) Bei Behandlung der Silberverbindungen mit verdünntem Ammoniak bleiben Jodsilber und Bromsilber ungelöst.

b) Das Jod wird als lösliches Jodmetall vollständig nieder-

geschlagen durch salpetersaures Palladiumoxydul (Palladiumchlorür) als braunschwarzes Jodpalladium.

Die nähere Bestimmung der einzelnen ist im letzten Theil angegeben.

Das Fluorsilber ist schon in Wasser leicht auflöslich.

10. *Stickstoff N.*

Farb-, geruch- und geschmackloses, nicht condensirbares Gas. Spec. Gew. 0,9713. Aeusserst indifferent und das thierische Leben nicht unterhaltend.

Verbindungen.

Ammoniak NH^3.

Farbloses Gas von äusserst unangenehmem, stechendem Geruch, welches bei gewöhnlicher Temperatur eines Drucks von 6 Atmosphären bedarf, um in flüssigen Zustand versetzt zu werden (Flüssigkeit von 0,731 spec. Gew.), bei sehr niedriger Temperatur kann es in fester Form erhalten werden. Spec. Gew. des Gases 0,531.

Von Wasser wird dasselbe sehr reichlich aufgenommen, bei 15° etwa 450 Vol. Die Reactionen der Ammoniak-Flüssigkeit, wie auch des Gases wurden früher besprochen.

Gehalt einer wässrigen Ammoniaklösung bei 16° C.

Spec. Gew.	Procente Ammoniak.
0,9517	12,0
0,9555	11,0
0,9593	10,0
0,9631	9,0
0,9669	8,0
0,9707	7,0
0,9745	6,0
0,9783	5,0
0,9830	4,0

Sauerstoffverbindungen.

a. Stickoxydul NO [$N^2\Theta$].

Farb- und geruchloses Gas von 1,527 spec. Gew. Unterhält die Verbrennung lebhaft und wirkt eigenthümlich berauschend. Bei 0^0 wird es bei einem Drucke von 30 Atmosphären verflüssigt, bei etwa —100^0 starr. Kaltes Wasser absorbirt beinahe sein gleiches Volumen.

b. Stickoxyd NO^2 [$N^2\Theta^2$].

Farbloses Gas von 1,0365 spec. Gew. Mit Sauerstoff in Berührung nimmt es solchen auf und wird zu Untersalpetersäure (rothe Dämpfe).

c. Salpetrige Säure

NO^3 [$N^2\Theta^3$] Hydrat (?) NO^3HO $\left[\begin{matrix} N\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \bigg]$.

Blaue, schon unter 0^0 siedende Flüssigkeit, welche beim Verflüchtigen rothe Dämpfe ausströmt (Zerfallen in Stickoxyd und Untersalpetersäure).

Sie bildet wohl charakterisirte Salze.

d. Untersalpetersäure NO^4 [$N^2\Theta^4$ (?)].

Bei 22^0 siedende dunkelgelbe Flüssigkeit von 1,451 specifischem Gewicht, welche bei —10^0 fest werden soll. Spec. Gewicht des Dampfes 1,62. Sie scheint keine Salze zu bilden.

e. Salpetersäure NO^5 [N^2 Θ^5].

Wasserfrei in geraden rhombischen Säulen (Schmelzpunkt 30^0, bei 45^0 flüchtig) erhalten.

Das Hydrat NO^5 HO $\left[\begin{matrix} N\Theta^2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta \bigg]$ ist eine farblose, äusserst ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,55 spec. Gew.

Sie siedet bei 86⁰ und erstarrt bei — 40⁰. Eines der kräftigsten oxydirenden Mittel.

Die Säure von 1,42 spec. Gewicht besitzt den ziemlich constanten Siedepunkt von 125⁰ und entspricht dem Hydrate $NO^5 . 4 HO$.

Spec. Gew.	Verhältniss der Säure zum Wasser	Procente Säure	Procente Wasser
1,55	1 : 1	85,8	14,2
1,48	1 : 2	75,1	24,9
1,42	1 : 4	60,1	39,9
1,31	1 : 8	42,9	57,1
1,25	1 : 12	33,4	66,6
1,19	1 : 16	27,3	72,7

Die meisten salpetersauren Salze sind in Wasser löslich, saure Salze sind nicht bekannt.

Beim Erhitzen werden alle zerlegt (Zersetzungsprodukte: Stickoxyd, salpetrige Säure, Sauerstoff, Stickstoff), auf der Kohle und mit Schwefel gemengt verpuffen sie.

Reactionen.

Die Säure kann in ihren Lösungen leicht gefunden werden.

1. Beim Versetzen der nicht zu verdünnten Auflösung oder eines Salzes mit Schwefelsäure und Feilspänen von Kupfer im Proberöhrchen und darauf folgendem Erwärmen entwickeln sich rothe Dämpfe von Stickoxyd.

2. Die mit Schwefelsäure versetzte salpetersaure Solution bewirkt die Entfärbung eines zugefügten Tropfens verdünnter schwefelsaurer Indigolösung.

3. Wird zu einer schwefelsäurehaltigen salpetersauren Lösung vorsichtig eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul gegeben, so dass beide Flüssigkeiten sich über einander lagern, so wird an der Berührungsfläche eine röthliche bis braune Färbung hervorgerufen (Stickoxyd, von dem schwefelsauren Eisenoxydul gebunden). Schärfer ist die Probe, wenn man einen kleinen Krystall von Eisenvitriol in die zu untersuchende Auflösung bringt; bei gelindem Erwärmen ohne Bewegen der Flüssigkeit entsteht um den Krystall eine braune Schicht, bei weiterem Erhitzen unter Entbindung von Stickoxyd wieder verschwindend.

Die schwarzbraune Färbung wird von salpetrigsauren Salzen schon in neutraler Lösung hervorgebracht.

Dieselben entwickeln bei Behandlung mit verdünnten Säuren und gelindem Erwärmen alsbald rothe Dämpfe, entfärben das übermangansaure Kali, färben das chromsaure grün und geben mit Kobalt-Solution einen gelben Niederschlag. Untersalpetersäure entfärbt ebenfalls das übermangansaure Kali, verhält sich überhaupt der salpetrigen Säure ähnlich. Schwefelwasserstoff bewirkt mit beiden sofortige Abscheidung (Trübung) von Schwefel.

11. *Phosphor P.*

Er wird gewöhnlich in durchsichtigen oder durchscheinenden gelblichen Stangen dargestellt. Bei 44° schmilzt er und lässt sich in gewöhnlicher Temperatur wie Wachs schneiden. Spec. Gew. 1,82. Siedepunkt 290° (spec. Gew. des Dampfes 4,33). Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel, Schwefelphosphor lösen ihn reichlich, Alkohol, Aether, manche Oele beträchtlich, Wasser gar nicht. Aus seiner Auflösung in Chlorschwefel und Schwefelphosphor kann er in Rhombendodekaëdern krystallisirt erhalten werden. Er leuchtet im Dunkeln und oxydirt sich an feuchter Luft. Trockener Phosphor entzündet sich an der Luft von selbst, oder aber bei gelindem Erwärmen, beim Reiben.

Der amorphe rothe Phosphor (spec. Gew. 2,1) entzündet sich nicht von selbst an der Luft, wird von Schwefelkohlenstoff u. a. Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors nicht aufgenommen, kann indessen in höherer Temperatur (in der Kohlensäureatmosphäre bei 260°) in diesen wieder umgewandelt werden.

Verbindungen.

Phosphorwasserstoff.

Es werden 3 Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff beschrieben P^2H (fest), PH^2 (flüssig), PH^3 (Gas). Letzteres ist ein an der Luft sich sofort entzündendes Gas, doch scheint die Selbstentzündlichkeit von beigemengtem PH^2 herzurühren. Von

manchen Metallsalzen wird der Phosphorwasserstoff absorbirt (Kupfervitriol), poröse Kohle, Aetherdampf u. a. benehmen die Selbstentzündlichkeit.

Sauerstoffverbindungen.

a. Phosphoroxyd P^2O [$P^4 \Theta$].

Rothe Substanz. Zerfällt bis gegen 400° an der Luft unter Entzündung (Bildung von Phosphorsäure).

b. Unterphosphorige Säure PO [$P^2 \Theta$].

Ihre Auflösungen wirken kräftig desoxydirend und liefern beim Erhitzen Phosphorwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure.

c. Phosphorige Säure PO^3 [$P^2 \Theta^3$].

Wasserfrei, durch langsames Verbrennen des Phosphors erhalten ein weisses, flüchtiges Pulver. Ihre Auflösungen wirken stark desoxydirend. Die Säure ist eine sehr schwache.

d. Phosphorsäure PO^5 [$P^2 \Theta^5$].

Die wasserfreie Säure ist schneeweiss und flockig, an der Luft zerfliesslich, direct mit Wasser zusammengebracht, vereinigt sie sich mit demselben unter lebhafter Wärmeentwickelung.

Von der gewässerten Phosphorsäure werden drei Modificationen unterschieden, die a. b. und c. Phosphorsäure, welche je einatomige, zweiatomige und dreiatomige Verbindungen eingehen. Die Hydrate dieser drei Säuren sind $HO . PO^5$, $2HO . PO^5$ und $3HO . PO^5$.

Durch Eindampfen der Phosphorsäurelösung (in einem Platingefässe) bis sie in der Kälte erstarrt, wird das Hydrat $3 HO . PO^5$ $\left[\left. \begin{matrix} P'''\Theta \\ H^3 \end{matrix} \right\} \Theta^3 \right]$, als glasige Masse erhalten. Sie krystallisirt schwie-

rig aus sehr concentrirter Lösung. In höherer Temperatur flüchtig.

Salze.

a Phosphorsaures Natron. $2NaO. HO. PO^5 + 24HO$ $\left[\left.\begin{matrix} P'''\Theta \\ H.Na^2 \end{matrix}\right\} \Theta^3 + 12\,H^2\Theta\right]$.

Schief rhombische Prismen. Sie sind wasserhell und durchsichtig, verwittern indessen an der Luft und werden undurchsichtig; ihr Geschmack ist kühlend und salzig.

b Phosphorsaures Natron. $2\,NaO\,.\,PO^5 + 10HO$ $[P^2 Na^4 H^{20} \Theta^{17}]$. Die Krystalle sind ebenfalls monoklinoëdrisch, aber luftbeständig und in Wasser schwieriger löslich, wie die vorigen.

Phosphorsalz. $HO\,.\,NaO\,.\,NH^4O\,.\,PO^5 + 8HO$ $\left[\left.\begin{matrix} P'''\Theta \\ H\,.\,NH^4\,.\,Na \end{matrix}\right\} \Theta^3 + 4H^2\Theta\right]$. Monoklinoëdrisch. In Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen bleibt a. phosphorsaures Natron:

Phosphorsaurer Kalk. $3CaO\,.\,PO^5$ $[\text{Ca}^3 P^2 \Theta^8]$. Die verbreitetste Phosphorverbindung in der leblosen Natur wie in der belebten (in den Knochen). Als Mineral sei besonders des hexagonal krystallisirenden Apatites $3\,(3\,CaO\,.\,PO^5) + CaCl$ (auch wohl CaF) $\left[3\left.\begin{matrix} (P'''\Theta)^2 \\ \text{Ca}^3 \end{matrix}\right\} \Theta^6 + \left.\begin{matrix} \text{Ca} \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}\right]$ Erwähnung gethan.

Der phosphorsaure Kalk ist in Wasser unauflöslich; Salzsäure, Salpetersäure lösen ihn leicht, mit Schwefelsäure wird Gyps gebildet.

Die Knochen enthalten ungefähr 33pCt. organische und 66 pCt. unorganische Substanz, grösstentheils Kalkphosphat.

Reactionen.

a) c Phosphorsäure.

1. Die alkalischen Erdsalze sind in Wasser unlöslich, daher Niederschlag mit Chlorbaryum (die freie Säure wird durch Chlor-

baryum nicht gefällt), schwefelsaure Magnesia für sich, oder bei Gegenwart von Ammoniak (s. o.), in Essigsäure löslich.

2. Essigsaures Bleioxyd: weisses phosphorsaures Bleioxyd, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure und in Ammoniak.*)

3. Salpetersaures Silberoxyd fällt gelbes phosphorsaures Silberoxyd, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich.

4. Eisenchlorid. Es fällt gelbliches, flockiges phosphorsaures Eisenoxyd.

5. Das schärfste Reagens ist molybdänsaures Ammoniak, in saurer Auflösung; der Niederschlag phosphormolybdänsaures Ammoniak gelb und körnig.

6. Durch freie Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz bei Gegenwart von Essigsäure wird Eiweiss nicht coagulirt.

b) b. Phosphorsäure (Pyrophosphorsäure).

1. Die weissen Niederschläge mit den alkalischen Erdsalzen sind in Essigsäure schwer auflöslich. b. phosphorsaure Magnesia ist sowohl im Uebermass von b. phosphorsaurem Natron, als von schwefelsaurer Magnesia auflöslich und fällt nicht durch Ammoniak.

2. Salpetersaures Silberoxyd. Das b. phosphorsaure Silberoxyd ist weiss, in Salpetersäure und in Ammoniak löslich.

3. Molybdänsaures Ammoniak giebt erst Reaction, wenn durch Kochen c. Phosphorsäure gebildet worden.

4. Sowohl die freie Säure, als auch ein phosphorsaures Salz auf Zusatz von Essigsäure coaguliren das Eiweiss nicht.

c) a. Phosphorsäure**) (Metaphosphorsäure).

1. Die freie Säure fällt durch Chlorbaryum weiss. Durch schwefelsaure Magnesia, Salmiak und Ammoniak entsteht ein in Wasser völlig löslicher Niederschlag.

*) Phosphorsaures Bleioxyd (auch der natürliche Pyromorphit) schmilzt vor dem Löthrohre zu einer klaren, beim Erkalten undurchsichtigen und krystallinischen Perle.

**) Eine besondere Säure wird durch Schmelzen des Phosphorsalzes erhalten, welches nach dem langsamen Erkalten und Auflösen durch die Reagentien keine Niederschläge giebt.



2. **Das a. phosphorsaure Silberoxyd ist weiss.**

3. Molybdänsaures Ammoniak verhält sich wie gegen Pyrophosphorsäure.

4. Eiweiss wird von der freien Säure sogleich, von den Salzlösungen auf Zusatz von Essigsäure weiss coagulirt.

Die phosphorige und unterphosphorige Säure sind namentlich durch ihre ausgezeichnet reducirenden Eigenschaften gekennzeichnet.

So wird mit salpetersaurem Silberoxyd metallisches Silber, mit Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür oder Quecksilbermetall abgeschieden.

Die Salze entwickeln beim Erhitzen Phosphorwasserstoff (Wasserstoff) unter Bildung eines phosphorsauren Salzes.

Die Salze der unterphosphorigen Säure sind sehr löslich, auch Bleioxydlösung, Baryt- und Kalkwasser fällen sie nicht.

Auffindung und Scheidung
der Phosphorsäure in Salzgemengen.

Die Reaction des molybdänsauren Ammoniaks auf c. Phosphorsäure ist so scharf, und trifft überhaupt auch, wenn nicht c. phosphorsäurehaltige Lösungen eine Zeit lang mit Salpetersäure gekocht werden, ein, dass die Vorprüfung schon eine sehr sichere wird.

In der Analyse hat man es neben der Phosphorsäure in der Regel mit alkalischen Erden, Eisenoxyd, Thonerde u. A. zu thun. Werden solche Salzlösungen mit Aetzkali neutralisirt, mit Essigsäure versetzt und zum Sieden erhitzt (war kein Eisenoxyd vorhanden, fügt man etwas Eisenchlorid hinzu), so fällt Eisenoxyd (Thonerde), phosphorsäurehaltig, aus. Auflösen in Säure und Fällen mit Schwefelammonium bringt die Phosphorsäure in Lösung, welche nun nach Zerstörung des Schwefelammoniums mit Magnesialösung geprüft werden mag.

12. *Bor.* B.

Kann in kleinen quadratischen Krystallen, braunroth bis honiggelb von Farbe, glänzend und lichtbrechend (diamantförmig)

gewonnen werden. Die Härte kommt derjenigen des Diamants gleich. Spec. Gew. 2,68.

Das Bor kann auch graphitförmig und amorph erhalten werden. Das graphitförmige Bor wird von Säuren und Alkalien fast nicht verändert und oxydirt sich unmerklich beim Erhitzen an der Luft; auch das diamantförmige ist sehr schwer oxydirbar.

Borsäure.

Die wasserfreie Säure BO^3 $[B^2\Theta^3]$ ist ein farbloses Glas, bei Rothglühhitze schmelzbar, in hoher Temperatur langsam flüchtig. Spec. Gew. 1,85.

Die Säure krystallisirt mit 3 HO $\left[\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ aus heisser, wässriger Auflösung in perlmutterglänzenden Schuppen. Sie bedarf bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 25, bei 100° 2,9 Theile Wasser zur Auflösung. Auch in Weingeist ist sie löslich.

Obgleich die wasserfreie Säure sehr feuerbeständig ist, so verdampft die Borsäure dennoch beträchtlich beim Erhitzen der wässrigen Lösung mit den Wasserdämpfen.

Die meisten Salze der Borsäure sind in Wasser schwer auflöslich (die der Alkalien leicht löslich), keins ist ganz unlöslich.

Borsaures Natron (Borax) $NaO\ .\ 2\ BO^3 + 10\ HO$ $\left[2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\Na\ H^2\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{B}\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3 + 5\ H^2\Theta\right]$.

Die Krystallform ist monoklinoëdrisch und zwar ein wenig schiefes rhombisches Prisma.

Der Borax löst sich in 2 Theilen kochendem und in 12 Theilen kaltem Wasser auf und reagirt schwach alkalisch. Beim Erhitzen bläht er sich auf und schmilzt in höherer Temperatur zu einem farblosen Glase.

In der Wärme erhält man Krystalle mit halb so viel Wasser (5 HO), reguläre Octaëder.

Reactionen.

1. Nicht zu verdünnte Auflösungen borsaurer Salze werden auf Zusatz von Säuren gefällt: weisses krystallinisches Borsäure-Hydrat.

2. **Salpetersaures Silberoxyd** fällt die borsauren Alkalien sehr characteristisch. Aus concentrirter Auflösung weisses borsaures Silberoxyd (wird beim Erwärmen durch Ausscheidung von Silberoxyd braun), bei grösserer Verdünnung dunkelbraunes Silberoxyd, als wirke die Silberlösung auf freies Alkali, aus sehr verdünnten Auflösungen keine Fällung. Das Präcipitat ist in Ammoniak löslich.

Die aus concentrirten Auflösungen fallenden borsauren alkalischen Erden lösen sich in viel Wasser oder auf Zusatz von Chlorammonium.

3. Gelöste Borsäure färbt das Curcumapapier in der salzsauren Flüssigkeit braun. Freie Schwefelsäure werde, um Täuschungen zu vermeiden, beseitigt.

4. Der Flamme ertheilt Borsäure eine ausgezeichnet **gelbgrüne** Färbung. Ein borsaures Salz wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, mit Weingeist übergossen und dieser angezündet; die Farbe tritt besonders beim Aufrühren und nachdem der meiste Weingeist verbrannt ist, hervor. Die Reaction kann auch mit dem am Platindraht angeschmolzenen, mit einer Spur Schwefelsäure behandelten Salze ausgeführt werden.

Beim Erwärmen von borsauren Salzen mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure wird das Bor als Fluorbor BF^3 ausgetrieben.

13. *Silicium* Si [S̶i].

Krystallisirt in durchsichtigen, metallisch glänzenden und dem Graphit ähnlichen Blättern, dem rhombischen System angehörend, welche das Glas ritzen. Spec. Gew. 2,49.

Unschmelzbar und unveränderlich beim Glühen, zersetzt indessen, mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen, in hoher Temperatur die Kohlensäure unter Bildung von Kieselsäure. Von ätzendem Alkali wird unter Entwickelung von Wasserstoff Kieselsäure gebildet.

Es kann auch als amorphes braunes Pulver erhalten werden.

Verbindungen.

Silicium und Wasserstoff.

Selbstentzündliches Gas, welches mit Sauerstoff und Chlor äusserst lebhaft verbrennt.

Silicium und Sauerstoff.

Kieselsäure. SiO^2 [$\text{Si}\,\text{O}^2$]

Diese in der Natur so sehr verbreitete Substanz, vorwiegender Bestandtheil der festen Erdrinde, wird in zwei Formen, krystallisirbar und amorph, gefunden. Die Krystallform ist hexagonal, sechsseitige Pyramiden mit prismatischer Abstumpfung, wasserhell als Bergkrystall, in verschiedenen Farben als Amethyst, Rauchtopas u. a. Der Quarz ist meist körnig, dicht und weiss von Farbe. Amorph als Opal, Kieselerde. Auch bestehen Gemenge von amorpher und krystallinischer Kieselsäure, wie Feuerstein, Karneol u. a. Das spec. Gewicht der krystallinischen Kieselsäure ist constant höher wie dasjenige der amorphen. In hohem Grade feuerbeständig, nämlich erst in der Temperatur des Knallgasgebläses schmelzbar.

Die auf nassem Wege erhaltene Kieselsäure ist gelatinös und amorph und wie die natürliche in starkem kaustischem und kohlensaurem Alkali löslich, die krystallisirbare Säure wird von Alkalien erst beim Zusammenschmelzen in lösliche Form gebracht. Säuren lösen selbst die gelatinirte nur in geringem Maasse.

Die grosse Menge von Silicaten*) lässt sich in der Analyse in zwei Klassen bringen.

---

*) Die Kieselsäure wird bekanntlich noch sehr gewöhnlich SiO^3 geschrieben und sind hiernach auch die dem Hüttenmann geläufigen Ausdrücke Trisilicat, Bisilicat und Singulosilicat, je nachdem der Sauerstoff der Säure dreimal, zweimal oder ebenso gross wie derjenige der Base, gebildet. Ein Singulosilicat wird natürlich viel leichter aufgeschlossen wie ein Trisilicat.

I. Durch Behandlung mit stärkeren Säuren unter Abscheidung einer Gelatine zersetzbar. Hierher gehören namentlich die alkalireichen, wasserhaltigen und basischen Silicate.

In Wasser löslich sind nur die Verbindungen mit Kali und Natron bei gewissem Gehalt an Alkali (Wasserglas).

II. Die meisten Silicate müssen durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure und Flusssäure oder Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen werden. Nach dem Zusammenschmelzen wird die weitere Behandlung mit Säuren vorgenommen.

Reactionen.

1. Die in Alkalien gelöste Kieselsäure kann aus solcher Auflösung schon durch Weingeist, Chlorammonium, kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium mehr oder weniger vollständig niedergeschlagen werden. Sie fällt auch beim Versetzen mit einer anderen Säure aus.

2. Die aus einer Verbindung abgeschiedene Kieselerde ist nach dem Verdampfen zur Trockne auch in säurehaltigem Wasser ganz unauflöslich, daher von ihren Begleitern gewöhnlich leicht zu trennen.

3. Schmilzt man eine Probe eines Silicats in der Phosphorsalzperle ein, so bleibt die Kieselerde darin ungelöst (Kieselscelett), während die sie begleitenden Basen in den Fluss übergehen.

Kieselfluorwasserstoffsäure.
$HF . SiF^2$ [$2 HF . \text{Si}F^4$].

Sehr saure, das Glas angreifende Flüssigkeit, welche sich beim Verdampfen in Fluorwasserstoff und Fluorsilicium zerlegt, deren meiste Salze in Wasser löslich sind, die auf Kali, Natron, Lithion und Baryt indessen ein vortreffliches Reagens ist (s. o.).

14. *Kohlenstoff.*
C [C].

In zwei wohl charakterisirten dimorphen Gestalten und als amorphe Kohle.

a) Diamant. Reguläre, vorzugsweise octaëdrische Krystalle, weiss und farbig, von eigenthümlichem, ausgezeichnetem Diamantglanz. Der Diamant ist der härteste Körper, ist Nichtleiter der Electricität und schlechter Leiter der Wärme. Spec. Gew. 3,5 — 3,55.

Nicht flüchtig und schmelzbar, verbrennt aber, einer höheren Temperatur ausgesetzt, an der Luft und lebhafter im Sauerstoffgase zu Kohlensäure, unter Zurücklassung einer kleinen Menge von Asche.

b) Graphit. Schwarz und undurchsichtig, ist sanft anzufühlen und abfärbend. Krystallform: hexagonale Tafeln. Er leitet die Electricität gut und die Wärme besser wie Diamant. Spec. Gew. 1,8 — 2,3.

Verbrennt auch im Sauerstoffgase weit weniger leicht wie der Diamant.

c) Amorphe Kohle. Natürlich und mit mehr oder weniger mineralischen Beimengungen als Steinkohle und Braunkohle, welche in höherer Temperatur die Coaks liefern, durch unvollständige Verbrennung vegetabilischer (Holzkohle) und thierischer (Thierkohle) Stoffe erzeugt. Schwarz und ganz unkrystallinisch, schlechter Leiter der Wärme (die dichten, glänzenden Coaks leiten am besten) und ziemlich guter Leiter der Electricität. Das spec. Gew. geringer wie dasjenige des Graphits, Holzkohle 1,5 — 1,6. In hoher Temperatur bei Luftzutritt zu Kohlensäure verbrennend.

Verbindungen.

Ueberaus die mehrsten chemischen Verbindungen sind Kohlenstoff enthaltende, indem dieser Stoff die allermannichfaltigsten Combinationen mit den anderen Elementen eingeht.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Sind verbunden sehr mannichfaltig gekannt, mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt gewöhnlich gasförmig (Aethylen C^4H^4), mit höherem flüssig (Amylen $C^{10}H^{10}$), oder fest (Melen $C^{60}H^{60}$, Naphtalin $C^{20}H^8$).

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Besonders mit Wasserstoff zusammen, gehen noch weit zahlreichere Combinationen ein. Auch spielt der Stickstoff eine sehr hervorragende Rolle unter den Verbindungen des Kohlenstoffs. — Flüchtige und nicht (unzersetzt) flüchtige organische Säuren, Basen und Körper mit indifferenterem Charakter.

Einige in der Analyse besonders vorkommende Verbindungen werden hier aufgeführt.

Methylwasserstoff $C^2H^4 \left[\left.\begin{matrix} \mathrm{\Theta H^3} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\}\right]$

(Sumpfgas, Grubengas, leichtes Kohlenwasserstoffgas).

Farb-, geruch- und geschmackloses Gas von 0,559 spec. Gew. Bestandtheil des Leuchtgases. Explodirt mit einer gewissen Menge von Sauerstoff gemengt. Verbrennt mit wenig leuchtender Flamme.

Aethylen C^4H^4 [$\Theta^2\overset{\prime\prime}{H}{}^4$].

(Elayl, ölbildendes Gas. Schweres Kohlenwasserstoffgas).

Farb- und geruchlos. Spec. Gew. 0,967. Verbrennt mit leuchtender Flamme. Das Leuchtgas besteht zum grossen Theil aus demselben. Der üble Geruch desselben rührt von flüchtigen Theerbestandtheilen her.

Das Aethylengas wird von rauchender Schwefelsäure reichlich absorbirt (Unterschied von Methylwasserstoff).

Methylalkohol (Holzgeist) $C^2H^4O^2 \left[\left.\begin{matrix} \mathrm{\Theta H^3} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \Theta\right]$.

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch. Spec. Gew. 0,798 bei 20°. Siedepunkt 59°. Dampfdichte 1,12. Verbrennt mit wenig leuchtender Flamme.

Aethylalkohol (Weingeist) $C^4H^6O^2 \left[\begin{matrix}\Theta^2H^5\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big]$.

Farblose, bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und berauschender Wirkung. Spec. Gew. 0,792 bei 20°. Siedepunkt 78°. Dampfdruck 1,613. Leuchtet schwach beim Verbrennen (bläuliche Flamme).

Tabelle für den Gehalt von alkoholischen Flüssigkeiten.

Spec. Gew. bei 15°.	Volumprocente an Alkohol.
0,7947	100
0,8168	95
0,8346	90
0,8502	85
0,8645	80
0,8907	70
0,9141	60
0,9348	50
0,9523	40
0,9656	10

Ameisensäure $C^2H^2O^4 \left[\begin{matrix}\Theta H\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\Big]$.

Dünnes farbloses, stechend riechendes und ätzendes, bei — 1° zu glänzenden Blättchen erstarrendes Liquidum von 1,235 spec. Gew. Siedepunkt 99°. Dampfdruck 1,594.

Mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxyd. Die Salze derselben sind in Wasser meistens leicht löslich. Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul werden leicht beim Erwärmen mit ameisensauren Lösungen reducirt.

Mit Eisenchlorid färbt sich ein ameisensaures Salz blutroth, beim Erhitzen zum Sieden fällt Eisenoxydhydrat.

Essigsäure $C^4H^4O^4 \left[\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}O\Big]$.

Farblose Flüssigkeit von stark saurem Geruch und Geschmack. Spec. Gew. 1,064 bei 15°. Siedepunkt 119°. Dampfdichte 2,073.

Bei 15° erstarrt die wasserfreie Säure zu wasserhellen Säulen oder Tafeln (Eisessig).

Das Hydrat $C^4H^4O^4 + 2\ HO$, welches bei 104° siedet, besitzt das grösste specifische Gewicht, 1,073.

Essigsäurehydrat in 100 Theilen.	Spec. Gew.
100	1,0635
91	1,072
82	1,073
73	1,072
64	1,068
55	1,064
46	1,055
37	1,048
28	1,038
19	1,026
10	1,015

Die Salze der Essigsäure sind grösstentheils leicht löslich in Wasser. Beim trocknen Erhitzen entsteht gewöhnlich eigenthümlich ätherisch riechendes, flüchtiges Aceton, namentlich bei Gegenwart von Kalk, also:

$$\underset{\text{essigsaurer Kalk}}{2\ C^4H^3CaO^4} = \underset{\text{Aceton}}{C^6H^6O^2} + 2\ CaOCO^2.$$

Erwärmt man ein essigsaures Salz mit Schwefelsäure, so verflüchtigt sich die Essigsäure, an ihrem eigenthümlich stechend sauren Geruch erkennbar. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Weingeist entsteht flüchtiger, angenehm ätherisch riechender Essigsäureäther.

Wird ein essigsaures Salz mit ein wenig trockenem Aetzkali oder Kalk und einer Spur von arseniger Säure erhitzt, so tritt alsbald der unangenehme Geruch des giftigen Kakodyloxydes auf. $4\ (C^4H^3CaO^4) + 4\ CaO + 2\ AsO^3 =$

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^3)^2As \\ (C^2H^3)^2As \end{matrix}\right\} O^2 + 4\ C^2Ca^2O^6.$$

Eine *salpetersaure Silberoxydauflösung* wird beim Erwärmen mit einem essigsauren Salze nicht verändert, aus *salpetersaurem Quecksilberoxydul* hierbei Quecksilbermetall ausgeschieden.

Mit *Eisenchlorid* färben sich die Lösungen essigsaurer Salze tief braunroth. Zum Sieden erhitzt, fällt Eisenoxyd und basisch essigsaures Eisenoxyd heraus. Etwa anwesende Thonerde fällt mit, ebenso in Lösung befindliche Phosphorsäure. Man benutzt dieses Verhalten, um Phosphorsäure aus Lösungen auszuscheiden, welche, an Eisenoxyd gebunden, nach dem Wiederauflösen des Niederschlages mit Schwefelammonium vom Eisen geschieden wird.

Kohlenoxyd. CO [$\not{C}\not{O}$]

Farb-, geruch- und geschmackloses, nicht coërcibles, in Wasser kaum lösliches Gas von 0,968 spec. Gewicht. Verbrennt mit bläulicher, doch nicht sehr stark leuchtender Flamme.

Wird von einer salzsauren Auflösung von Kupferchlorür leicht absorbirt.

Kohlensäure. CO^2 [$\left.\not{C}''\not{O}\right\}\not{O}$]

Das Gas ist farblos und besitzt einen schwach säuerlichen Geruch und Geschmack. Das Gewicht desselben ist 1,524. Bei 0^0 ist ein Druck von 36 Atmosphären nöthig, um dieselbe zu einer farblosen Flüssigkeit zu condensiren, welche bei der Wiederverdunstung eine so grosse Kälte (-78^0) hervorbringt, dass ein Theil der Säure zu einer schneeartigen Substanz erstarrt.

Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 1 Vol. des Gases.

Die Kohlensäure unterhält die Verbrennung nicht (nicht brennbar), wirkt auch beim Einathmen schädlich.

Die Salze derselben brausen alle bei Behandlung mit stärkeren Säuren, sehr viele derselben sind in Wasser unlöslich. *Kalkwasser* (Barytwasser) wird von Kohlensäure alsbald weiss gefällt, kohlensaurer Kalk, im Uebermaass von Kohlensäure löslich

(doppelt kohlensaurer Kalk), beim Erhitzen der Lösung wieder niederfallend, indem die Hälfte der Kohlensäure entweicht.

$$\text{Oxalsäure. } C^2O^3 + 3HO \left[\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^2{}''\Theta^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2H^2\Theta \right]$$

Prismatische Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie sind in 9 Th. kaltem Wasser löslich, leichter in heissem, schmelzen bei 98°, zersetzen sich jedoch in wenig erhöhter Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser (andere Zerlegung in Ameisensäure und Wasser).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt die Oxalsäure ebenfalls in Kohlensäure und Kohlenoxyd; zur Nachweisung prüft man auf erstere mittelst Kalkwasser; das hier durchgegangene Gas wird von Kupferchlorür absorbirt und brennt mit bläulicher Flamme. Mit Braunstein und Schwefelsäure geht sie in Kohlensäure auf.

Die oxalsauren Salze sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich, beim Erhitzen liefern sie Kohlensäure, Kohlenoxyd oder beide zugleich.

Lösliche Oxalate werden durch alle löslichen **Kalksalze**, auch Kalkwasser und Gypssolution sogleich weiss gefällt, oxalsaurer Kalk $CaO\,C^2O^3 + 2HO \left[\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^2{}''\Theta^2 \\ \text{Ꞓ}a\,. \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 2H^2\Theta \right]$ löslich in den stärkeren Säuren (Salzsäure, Salpetersäure), unlöslich in Essigsäure (Unterschied von phosphorsaurem Kalk).

$$\text{Weinsäure.*) } C^8H^4O^{10}.2HO \left[\left.\begin{matrix} \text{Ꞓ}^4{}''H^4\Theta^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \Theta^2 \right]$$

Sie krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, monoklinoëdrischen Krystallen mit hemiëdrischen Flächen (rechts- und linksdrehende Weinsäure), oder ohne solche (optisch indifferente Säure). Die Krystalle schmelzen bei 170° und bilden glasige Metaweinsäure. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung und Ver-

---

*) Eine ausführlichere Behandlung der organischen Säuren und Basen bleibt einem späteren besonderen Abschnitt vorbehalten.

kohlung ein unter Verbreitung eines eigenthümlichen brenzlichen Geruches wie nach verbranntem Zucker. In Wasser ($1^1/_2$ Th.) und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich.

Die weinsauren Salze sind meistens wohl krystallisirt. Die bekanntesten sind:

Saures weinsaures Kali (Weinstein).

$$HO.KO.C^8H^4O^{10} \quad \left[\left.\begin{matrix} \Theta^4\overset{\prime\prime}{H}{}^4\Theta^4 \\ HK \end{matrix}\right\} \Theta^2\right]$$

Monoklinoëdrisch. Die Krystalle gewöhnlich weiss und klein, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht auf Zusatz von Kali oder Natron.

Weinsaures Kali-Natron (Seignettesalz).

$$KO.NaO.C^8H^4O^{10} + 8\,HO.\left[\left.\begin{matrix} \Theta^4\overset{\prime\prime}{H}{}^4\Theta^4 \\ K.Na \end{matrix}\right\} \Theta^2 + 4\,H^2O\right]$$

Grosse, wasserhelle, rhombische Krystalle, häufig hemiëdrisch. Leicht löslich in Wasser ($2^1/_2$ Th.).

Weinsaures Antimonoxyd-Kali (Brechweinstein).

$$KO.SbO^3.C^8H^4O^{10} + HO \left[\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{Sb}{}^2 \\ K^2.(\Theta^4\overset{\prime\prime}{H}{}^4\Theta^4)^2 \end{matrix}\right\} \Theta^6 + H^2\Theta\right]$$

Wasserhelle, glänzende, rhombische Octaëder oder Tetraëder, löslich in $14^1/_2$ Th. kaltem und 2 Theilen heissem Wasser.

Alle weinsauren Salze verbreiten beim Erhitzen unter Zersetzung einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch.

Der weinsaure Kalk ist in Wasser sehr schwer löslich. Chlorcalcium und Kalkwasser (nicht Gypswasser) erzeugen demgemäss einen weissen Niederschlag von weinsaurem Kalk, löslich in den stärkeren Säuren, auch in Wein- und Essigsäure, auch in Chlorammonium und in kohlensäurefreiem Kali oder Natron. Beim Kochen dieser alkalischen Lösung fällt gallertförmiger weinsaurer Kalk wieder aus. (Unterscheidung von Oxalsäure.)

Sehr charakteristisch ist die Fällung mit Aetzkali in saurer Lösung, saures weinsaures Kali, löslich in Uebermaass von Alkali (s. a. Kali).

Mit salpetersaurem Silberoxyd fällt beim Erwärmen schwarz werdendes weinsaures Silberoxyd.

Cyan. Cy = $C^2N\left[\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}\Big]$

Farbloses, sehr penetrant riechendes Gas von 1,86 spec. Gew.; bei einem Druck von 4—5 Atmosphären flüssig, bei — 40° fest.

Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur $4^1/_2$ Vol. desselben auf, welche Lösung bald braun wird (Bildung von Paracyan). Das Cyan verbrennt an der Luft mit violetter Flamme zu Kohlensäure und Stickgas.

Verbindungen.

Cyanwasserstoffsäure (Blausäure). HCy $\left[\begin{matrix}H\\Cy\end{matrix}\right\}\Big]$

(Cyanmetallverbindungen.)

Farblose Flüssigkeit von 0,696 spec. Gew. bei 18°, Siedepunkt 26°,5, Dampfd. 0,94. Sie riecht nach bitteren Mandeln und wirkt im höchsten Grade giftig. Sie brennt mit purpurrother Flamme. Wird von Wasser in jedem Verhältniss aufgenommen.

Es wurde bereits in einem früheren Abschnitte (pag. 179 ff.) eine Mittheilung über die Cyanmetallverbindungen gemacht und daselbst die beiden Gruppen der einfacheren, leicht durch Säuren unter Blausäure-Entwickelung zersetzbaren und der zusammengesetzteren, in denen das Cyan eng an ein Metall gebunden, hervorgehoben. Es sind namentlich zu unterscheiden:

Einatomiges Cyan und einatomige Cyanmetallverbindungen (Cyanwasserstoffsäure, I Chlorcyan CyCl gasförmig, Cyankalium).

Zweiatomiges Cyan (II Chlorcyan Cy^2Cl^2, flüssig) und zweiatomige (vieratomige) Cyanmetallverbindungen (Ferrocyanwasserstoffsäure).

Dreiatomiges Cyan (III Chlorcyan Cy^3Cl^3, fest) und dreiatomige (sechsatomige) Cyanmetallverbindungen (Ferridcyanwasserstoffsäure).

Die Cyanverbindungen sind demnach im höchsten Grade mannichfaltig. In höherer Temperatur werden alle unter Abscheidung einer stickstoffhaltigen Kohle zerlegt.

Das Cyankalium KCy ist in Wasser äussert löslich, sogar an der Luft zerfliesslich, in Weingeist kaum löslich und kann in Würfeln krystallisirt erhalten werden.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) $K^2.Cy^3Fe + 3\,HO$ $\left[\begin{matrix}K^4\\ Cy^6Fe\end{matrix}\right\} + 3\,H^2\,\Theta\Big]$ bildet gelbe, glänzende, etwas biegsame Krystalle des quadratischen Systems, leicht löslich in Wasser ($4^1/_2$ Th.), unlöslich in Weingeist.

Ferridcyankalium (rothes Blutlaugensalz) $K^3\,Cy^6\,Fe^2$ $\left[\begin{matrix}K^6\\ Cy^{12}\,Fe^2\end{matrix}\right]$ krystallisirt in grossen, glänzenden, hochrothen, monoklinoëdrischen Prismen, welche in Wasser leicht (in 3,8 Th.), in Weingeist nicht löslich sind und beim Erhitzen mit Funkensprühen brennen.

Cyan und Sauerstoff.

Die Cyansäure $HO.CyO$ $\left[\begin{matrix}Cy\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\Big]$ ist eine dünne, farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche sich über 0^0 rasch in weisses mit ihr isomeres Cyamelid verwandelt. Auch mit Knallsäure ist sie isomer.

Sie entwickelt mit Schwefelsäure Kohlensäure, gleichzeitig entsteht schwefelsaures Ammoniak. Wird cyansaures Kali mit schwefelsaurem Ammoniak erwärmt, so entsteht schwefelsaures Kali und mit cyansaurem Ammoniak isomerer Harnstoff. Nach dem Verdunsten zur Trockne kann letzterer mit Weingeist ausgezogen werden.

Cyanursäure $Cy^3O^3 . 3 HO \left[\begin{matrix}Cy^3\\H^3\end{matrix}\right\}\Theta^3\right]$ krystallisirt mit 4 HO ($2 H^2\Theta$) in kleinen, farblosen, glänzenden, monoklinoëdrischen Krystallen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Beim Erwärmen mit Salz- oder Salpetersäure zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak.

Reactionen.

Cyanwasserstoffsäure.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen weissen käsigen Niederschlag von Cyansilber, unlöslich in verdünnten Säuren, durch concentrirte Salzsäure in Chlorsilber, durch concentrirte Salpetersäure in salpetersaures Silberoxyd verwandelt, unter Entwickelung von Blausäure. Löslich in überschüssigem Cyankalium, auch in Ammoniak und unterschwefligsaurem Natron. Es schmilzt beim Erhitzen und wird in höherer Temperatur zersetzt unter Rücklassung von Silbermetall.

Durch salpetersaures Quecksilberoxydul wird graues Quecksilber niedergeschlagen, durch schwefelsaures Kupferoxyd und schweflige Säure weisses Kupfercyanür, CuCy, löslich in Cyankalium.

Ferrocyanwasserstoffsäure.	Ferridcyanwasserstoffsäure.
Eisenoxydsalze: blauer Niederschlag.	Keine Fällung, grünliche oder braune Färbung.
Eisenoxydulsalze: weiss.	Blauer Niederschlag.
Salpetersaures Silberoxyd: weiss.	Röthlichgelb.
Ferrocyansilber.	Ferridcyansilber.
Schwefelsaures Kupferoxyd: braun.	grün.
Ferrocyankupfer.	Ferridcyankupfer.

Prüfung auf Cyan.

Ferrocyan- und Ferridcyanverbindungen können durch ihr charakteristisches Verhalten zu Eisenoxydul- und Oxydsalzen leicht erkannt werden.

Eine Blausäure oder ein lösliches einfaches Cyanmetall enthaltende Flüssigkeit wird mit Kali und einem Eisenoxyduloxydsalz vermischt, darauf mit Salzsäure übersättigt, wodurch der Eisenniederschlag wieder aufgelöst wird, das entstandene Berlinerblau aber hervortritt. Oder man erwärmt die Cyankalium enthaltende Lösung mit einer Spur gelbem Schwefelammonium bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden, verdünnt mit Wasser, säuert schwach mit Salzsäure an und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu. Bei Vorhandensein von Cyan wurde Schwefelcyankalium gebildet, welches mit Eisenchlorid eine tief blutrothe Färbung hervorbringt.

Die meisten Cyanmetalle entwickeln beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure Blausäure.

Nachweisung von Säuren in Gemengen.

Da den wichtigeren Säuren ganz charakteristische besondere Merkmale zukommen, so ist es nicht schwierig, mehrere derselben neben einander zu erkennen.

Einige der vorzüglichsten allgemeinen Erkennungsproben seien daher nochmals hier zusammengestellt.

Schwefel- (Selen-Tellur) Verbindungen geben nach dem Glühen mit Soda auf der Kohle Hepar auf Silber; Selen verbreitet dabei einen unangenehmen Rettiggeruch.

Schwefelsäure mit löslichen Barytsalzen einen in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Chlor, Brom und Jod: In Salpetersäure unlösliche Niederschläge mit Silberlösung. Die besonderen Reactionen auf die einzelnen Elemente, namentlich auf Jod, sind sehr scharf. Aus den Sauerstoffverbindungen sind die einfachen Stoffe leicht nachzuweisen.

Fluorwasserstoffsäure, äusserst ätzend und das Glas angreifend.

Salpetersäure. Ihre Salze verpuffen beim Erhitzen auf der Kohle, geben mit concentrirter Schwefelsäure und Kupferspähnen rothe Dämpfe.

Phosphorsäure. In saurer Auflösung gelber Niederschlag mit molybdänsaurem Ammoniak.

Borsäure. Ertheilt der Flamme eine grüne Farbe, ist in Säuren schwer löslich, bräunt das Curcumapapier.

Kieselsäure. Kann mit Säuren ausgeschieden werden. Silicate lassen in der Phosphorsalzperle ein Kieselscelett.

Kohlenstoffverbindungen werden meistens in höherer Temperatur geschwärzt (ausgeschiedene Kohle) und verbreiten gewöhnlich eigenthümliche brenzliche Gerüche. Ein Theil ist leicht flüchtig, ein anderer schwer oder unter Zersetzung. Stickstoffhaltige organische Verbindungen entwickeln beim Glühen mit Alkalien Ammoniak, Schwefel, Phosphor, Chlor . . . enthaltende müssen zur Nachweisung dieser Bestandtheile zerstört werden (Zusammenschmelzen mit Salpeter und Soda, Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre).

Vergleichung der Araeometerscalen für Flüssigkeiten.

Leichter als Wasser bei 14° R. (17,5° C.).

Spec. Gew.	Cartier.	Baumé n. Francoeur.	Beck.	Richter Gewichtsproc.	Tralles Volumproc.
0,999	11	10,5	0,2	1,0	0,4
0,990	12,2	12	1,7	6,5	6,0
0,980	13,6	13,5	3,4	13,0	14,5
0,970	14,9	15	5,2	20,2	24,4
0,960	16,3	16,5	7,3	28,0	33,4
0,950	17,8	18	9,0	34,1	39,8
0,940	19,2	19,5	10,8	38,8	45,7
0,930	20,8	21	12,7	43,2	50,9
0,920	22,2	22,5	14,7	47,8	55,9
0,910	23,6	24	16,8	52,8	60,4
0,900	25,2	26	18,9	57,6	65,0
0,890	26,8	28	21,0	61,9	69,1
0,880	28,4	30	23,1	66,0	73,1
0,870	30	32	25,5	70,8	77,0
0,860	31,8	34	27,7	74,5	80,8
0,850	33,6	36	30,0	78,4	84,2
0,840	35,4	38	32,5	82,1	87,4
0,830	37,2	40	34,9	85,7	90,7
0,820	39	42	37,4	89,5	93,5
0,810	41	44	39,9	93,2	96
0,800	43	46	42,5	97,5	98,2
0,793	45	48	44,4	100,0	100,0

Schwerer als Wasser.

Grade.	Specifisches Gewicht Baumé.	Beck.
1	1,007	1,006
5	1,034	1,030
10	1,070	1,062
15	1,109	1,097
20	1,151	1,133
25	1,197	1,172
30	1,246	1,214
35	1,299	1,259
40	1,350	1,305

Druck von Eduard Krause in Berlin.

